

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/106587 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 26/00, B22F 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000742
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 28 日 (28.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                              |    |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2003-152578 | 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003) | JP |
| 特願2003-160506 | 2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003)  | JP |
| 特願2003-166013 | 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003) | JP |
| 特願2003-166015 | 2003 年 6 月 11 日 (11.06.2003) | JP |
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI

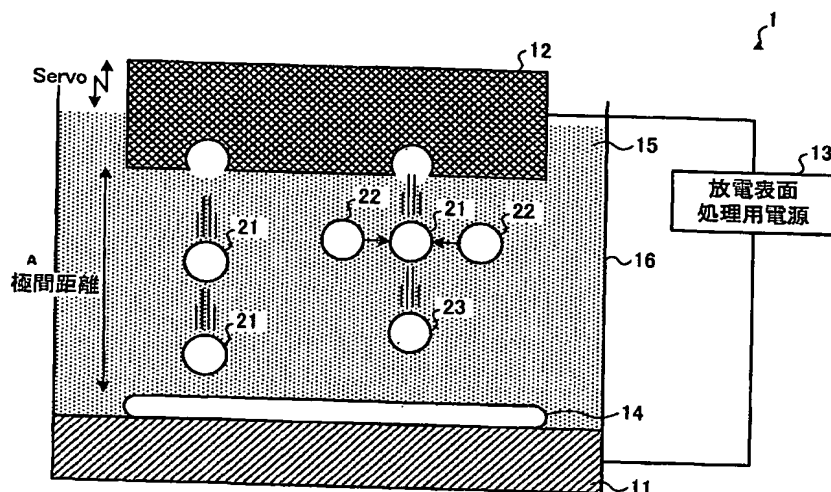
KAISHA) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP). 石川島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 昭弘 (GOTO, Akihiro) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 秋吉 雅夫 (AKIYOSHI, Masao) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 松尾 勝弘 (MATSUO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4620823 愛知県名古屋市中区東大曾根町上五丁目 1071 番地 菱電工機エンジニアリング株式会社内 Aichi (JP). 落合 宏行 (OCHIAI, Hiroyuki) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: DISCHARGE SURFACE TREATMENT ELECTRODE, PROCESS FOR PRODUCING DISCHARGE SURFACE TREATMENT ELECTRODE, DISCHARGE SURFACE TREATMENT APPARATUS AND DISCHARGE SURFACE TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 放電表面処理用電極、放電表面処理用電極の製造方法、放電表面処理装置および放電表面処理方法



A...DISTANCE BETWEEN ELECTRODES  
13...POWER SUPPLY FOR DISCHARGE SURFACE TREATMENT

(57) Abstract: A discharge surface treatment electrode (12) used in discharge surface treatment for forming, on the surface of a work (11), a coating (14) of an electrode material or a substance produced by reaction of the electrode material by the discharge energy generated between an electrode (12) and the work (11) in a working liquid (15) or in a gas using a green compact produced through compression molding of a powder containing a metal or a metal compound as the electrode (12), wherein the powder has an average particle size of 3 μm or less.

(57) 要約: 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極 (12) として、加工液 (15) 中または気中において電極 (12) と被加工物 (11)

[続葉有]



〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 光敏  
(WATANABE, Mitsutoshi) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千  
代田区大手町二丁目2番1号 石川島播磨重工業株  
式会社内 Tokyo (JP). 古川 崇 (FURUKAWA, Takashi)  
[JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目2番  
1号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京  
都千代田区霞が関三丁目2番6号 東京倶楽部ビル  
ディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

)の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、被加工物(11)の表面に電極材料または電極材料が放電  
エネルギーにより反応した物質からなる被膜14を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極(12)  
において、前記粉末は、3 $\mu$ m以下の粒径の平均値を有する。

## 明 細 書

放電表面処理用電極、放電表面処理用電極の製造方法、放電表面処理装置および放電表面処理方法

5

## 技術分野

この発明は、金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体からなる放電表面処理用電極と被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理において使用される放電表面処理用電極と、その製造方法に関するものである。また、この放電表面処理用電極を用いた放電表面処理装置と放電表面処理方法にも関するものである。

## 15 背景技術

近年、たとえば航空機用ガスタービンエンジンのタービンプレードなどでの使用のように高温環境下での耐摩耗性能または潤滑性能を有する被膜に対する要求が強くなっている。第1図は、航空機用ガスタービンエンジンのタービンプレードの構造の概略を示す図である。この図に示されるように、タービンプレード1000は複数のタービンプレード1000が接触して固定されており、図示しない軸の回りを回転するように構成されている。これらのタービンプレード1000同士の接触部分Pが、タービンプレード1000が回転した際に高温環境下で激しく擦られたり叩かれたりする。

このようなタービンプレード1000が使用されるような高温環境下（700℃以上）においては、常温において用いられる耐摩耗被膜または潤滑作用を有する被膜は高温環境下では酸化してしまうためにほとんど効果がない。そのため、高温で潤滑性のある酸化物を生成する金属（Cr（クロム）やMo（モリブデン

）など）を含んだ合金材料の被膜（厚膜）をタービンプレード1000などに形成している。このような被膜は、溶接や溶射などの方法によって形成されている。ここで、溶射とは、粒径50 $\mu$ m程度の粉末をノズルから噴出させ、ノズル出口で粉末の一部を熔融させ、被加工物（以下、ワークという）表面に被膜を形成する加工法のことをいい、溶接とは、電極棒とワークとの間にアークを発生させ、アークの熱により電極棒の一部を熔融させて液滴を形成し、ワーク表面にそれを移行させ被膜を形成する加工法のことをいう。

これらの溶接や溶射などの方法は、人手による作業であり、熟練を要するために、作業をライン化することが困難であり、コストが高くなるという問題点がある。また、特に溶接は、熱が集中してワークに入る方法であるため、厚みの薄い材料を処理する場合や、単結晶合金や一方向凝固合金などの方向制御合金のように割れ易い材料を処理する場合では、溶接割れや変形が発生し易く、歩留まりが低いという問題点もあった。

一方、パルス状の放電によりワーク表面に被膜を形成する方法（以下、放電表面処理という）が、特許文献1などに開示されている。この放電表面処理は、粉末を白墨程度の硬さに圧縮成形した圧粉体からなる電極とワークとの間にアーク放電を発生させ、これにより熔融した電極の構成材料をワーク表面で再凝固させて被膜を形成するものであり、上述した溶接や溶射などの方法に代わって、作業をライン化することが可能な技術として注目されている。

たとえば、従来の放電表面処理は、常温で耐摩耗性を有するTiC（炭化チタン）などの硬質材料の被膜を形成していた。またその他に、部品や金型の耐摩耗性を向上するため、たとえば平均粒径1 $\mu$ m程度のWC（炭化タングステン）の粉末を圧縮成形した電極を用い、超鋼合金やセラミックスなどの酸化し難い硬質材料の被膜を形成していた。

特許文献1

国際公開第99/58744号パンフレット

従来の放電表面処理では、常温で耐摩耗性を有するTiCやWCなどの硬質材

料の薄い被膜の形成に主眼が置かれていた。そのため、上述した航空機用ガスタービンエンジンのタービンブレードなどに使用される高温環境化で耐磨耗性や潤滑性を有する被膜の形成は行われていなかった。

また、作業をライン化できる放電表面処理を用いて、常温での耐磨耗性を目的とした硬質セラミックス被膜だけでなく、100  $\mu\text{m}$  程度以上の厚膜形成に対する要求が強くなっている。しかし、上述した特許文献1に記載の電極製造方法では、放電表面処理による薄膜の形成を主な対象としていたため、厚膜形成へそのまま応用することはできない。

放電表面処理による厚膜の形成では、電極側からの材料の供給とその供給された材料のワーク表面での溶融の仕方が被膜性能に最も影響を与えることが考えられる。この電極材料の供給に影響を与えるのが電極の強度すなわち硬さである。具体的には、電極が均一な硬さを有することが望ましいと考えられる。しかし、特許文献1では、粉末の圧縮成形の際に電極の硬さを均一に成形することについて考慮されておらず、電極自体の硬さにばらつきが生じる可能性がある。特許文献1に示されるように薄膜を形成する場合には、形成される被膜が薄いため、多少電極硬さが均一でなくとも被膜にはほとんど影響を与えない。一方、厚膜形成を行う場合には、大量の電極材料を処理範囲に均一に供給することではじめて厚みの一様な被膜ができるが、電極硬さに多少でも不均一が存在すると、それらの部分の間で被膜の形成に差異が生じてしまい、均一な厚みの被膜が形成できなくなってしまう。また、電極硬さが均一でない電極を用いると、放電表面処理の際に使用する電極の場所によって被膜の形成速度や被膜の性質にばらつきが生じ、緻密な被膜が得られず、一定品質の表面処理が行えないという問題点もあった。

また、金属やセラミックスの粉末は、一般的にアトマイズ法によって製造されるが、たとえば、粒径3  $\mu\text{m}$  以下の粉末は、全処理粉末のうち数%程度しか採取できないので非常に高価となる上、採取量が周囲の環境変化などの影響を受け、歩留まりが悪いという問題点があった。また、一般的に、アトマイズ法で製造できる粒径は6  $\mu\text{m}$  程度が限界といわれているので、粒径3  $\mu\text{m}$  以下の粉末を得る

ことは非常に困難である。さらに、アトマイズ法で製造される粉末は、原料を蒸発させ、それを凝縮させて製造するため、得られる粉末は表面張力の影響で球形となる。このような、球形の粉末で電極を成形した場合、粉末間が点接触となるために粒子間結合が弱くなり、脆くなってしまうという問題点もあった。

- 5      この発明は、上記に鑑みてなされたもので、均一な硬さを有し、放電表面処理時に均一な厚さを有し、厚さが100  $\mu\text{m}$ 程度以上の厚い被膜を形成することが可能な放電表面処理用電極を得ることを目的とする。

- また、均一な硬さを有し、放電表面処理時に均一で十分に緻密な厚い被膜を形成することが可能な放電表面処理用電極を得ることも目的とする。さらに、高温  
10      環境下で耐磨耗性や潤滑性を有する厚い被膜を形成することが可能な放電表面処理用電極を得ることを目的とする。

さらにまた、これらの放電表面処理用電極の製造方法と、これらの放電表面処理用電極を用いた放電表面処理装置とその方法を得ることも目的とする。

## 15      発明の開示

- 上記目的を達成するため、この発明にかかる放電表面処理用電極は、金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質  
20      からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、前記粉末は、3  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の平均値を有することを特徴とする。

- また、つぎの発明にかかる放電表面処理用電極は、金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前  
25      記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、前記粉末は、非球形の形状を有することを特徴とする。

さらに、つぎの発明にかかる放電表面処理用電極は、金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、前記粉末は、  
5 小さい粒径の分布を有する小径粉末と、該小径粉末の2倍以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合してなることを特徴とする。

さらにまた、つぎの発明にかかる放電表面処理用電極は、金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、前記粉末は、  
10  $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径の平均値を有することを特徴とする。

また、上記目的を達成するため、この発明にかかる放電表面処理用電極の製造方法は、金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を粉砕装置で所定の粒径を有する非球形の粉末に粉砕する第一工程と、粉砕された前記粉末を所定の形状にして、所定の硬さを有するように圧縮成形する第二工程と、を含むことを特徴とする。  
15

さらに、上記目的を達成するため、この発明にかかる放電表面処理方法は、金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法において、粒径の平均値が  
20  $3\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を圧縮成形した電極を用いて前記被膜を形成することを特徴とする。  
25

また、つぎの発明にかかる放電表面処理方法は、金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、前記電極と被加工物の間に放電を発生させ

、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法において、小さい粒径の分布を有する小径粉末と、該小径粉末の2倍以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合し、圧縮成形した電極を用いて前記被膜を形成することを特徴とする。

さらに、つぎの発明にかかる放電表面処理方法は、粒径の平均値が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と被加工物との間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成することを特徴とする。

また、上記目的を達成するため、この発明にかかる放電表面処理装置は、金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物とが加工液中または気中に配置され、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理装置において、前記電極は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径の平均値を有する粉末を圧縮成形して製造されることを特徴とする。

また、つぎの発明にかかる放電表面処理装置は、金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物と、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置と、を備え、前記電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成させる放電表面処理装置において、前記電極は、小さい粒径の分布を有する小径粉末と、該小径粉末の2倍以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合してなる粉末を圧縮成形して製造されることを特徴とする。

さらに、つぎの発明にかかる放電表面処理装置は、粒径の平均値が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下



の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物と、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置と、を備え、前記電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成することを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、航空機用ガスタービンエンジンのタービンプレードの構造の概略を示す図であり、第2図は、放電表面処理装置における放電表面処理の概略を示す図であり、第3A図は、放電時の放電表面処理用電極とワークの間にかかる電圧波形を示す図であり、第3B図は、放電時に放電表面処理装置に流れる電流の電流波形を示す図であり、第4図は、放電表面処理用電極の製造プロセスの一例を示すフローチャートであり、第5図は、粉末を成形する際の成形器の状態を模式的に示す断面図であり、第6図は、硬さばらつきの試験の概要を示す図であり、第7図は、50時間粉碎後のステライト粉末の粒度分布を示す図であり、第8図は、平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ の鱗片状のステライト粉末により製造された電極の内部の様子を示すSEM (Scanning Electron Microscope) 写真であり、第9図は、平均粒径 $6\mu\text{m}$ の球形状のステライト粉末により比較例として製造された電極の内部の様子を示すSEM写真であり、第10図は、この条件で加工したときの堆積状況を示す写真であり、第11図は、ビーズミル装置の粉碎原理を模式的に示す図であり、第12図は、6時間粉碎後のステライト粉末の粒度分布を示す図であり、第13図は、この実施の形態8の電極材料の構成を模式的に示す図であり、第14A図は、大径の粉末の割合が10%の電極を用いて小さい放電エネルギーで放電表面処理を行った場合の被膜の様子を示すSEM写真であり、第14B図は、大径の粉末の割合が50%の電極を用いて、小さい放電エネルギーで放電表面処理を行った場合の被膜の様子を示すSEM写真であり、第14C図は、大径の粉末の割合が50%の電極を用いて、大きい放電エネルギーで放電表面処理を行っ

た場合の被膜の様子を示すSEM写真であり、第14D図は、大径の粉末の割合が80%の電極を用いて、小さい放電エネルギーで放電表面処理を行った場合の被膜の様子を示すSEM写真であり、第14E図は、大径の粉末の割合が80%の電極を用いて、大きい放電エネルギーで放電表面処理を行った場合の被膜の様子を示すSEM写真であり、第15図は、大径の粉末の割合と被膜の緻密さとの関係を示すグラフであり、第16図は、大径の粉末の割合と電極の成形性との関係を示すグラフであり、第17図は、粒径が6 $\mu$ mと1 $\mu$ mのCoベースの金属粉末を4:1で混合した粉末から製造した電極を用いて放電表面処理によって形成した被膜の断面の様子を示すSEM写真であり、第18図は、電極を構成する粉末の粒径と被膜の空間率との関係を示すグラフであり、そして、第19図は、粒径0.7 $\mu$ mのCo系合金粉末から製造した電極を用いた放電表面処理によって形成した被膜の断面の様子を示すSEM写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に添付図面を参照して、この発明にかかる放電表面処理用電極、放電表面処理用電極の製造方法、放電表面処理装置および放電表面処理方法の好適な実施の形態を詳細に説明する。

##### 実施の形態1.

最初に、この発明で用いられる放電表面処理方法とその装置の概要について説明する。第2図は、放電表面処理装置における放電表面処理の概略を示す図である。放電表面処理装置1は、被膜14を形成したい被加工物（以下、ワークという）11と、ワーク11の表面に被膜14を形成させるための放電表面処理用電極12と、ワーク11と放電表面処理用電極12に電氣的に接続され両者間にアーク放電を起こさせるために両者に電圧を供給する放電表面処理用電源13と、を備えて構成される。放電表面処理を液中で行う場合には、ワーク11と放電表面処理用電極12のワーク11と対向する部分が油などの加工液15で満たされるように加工槽16がさらに設置される。また、放電表面処理を気中で行う場合

には、ワーク 11 と放電表面処理用電極 12 とは処理雰囲気中に置かれる。なお、第 2 図と以下の説明では、加工液 15 中で放電表面処理を行う場合を例示する。また、以下では、放電表面処理用電極を単に電極と表記することもある。さらに、以下では、放電表面処理用電極 12 とワーク 11 との対向する面の間の距離のことを極間距離という。

このような構成の放電表面処理装置 1 における放電表面処理方法について説明する。放電表面処理は、たとえば、被膜 14 を形成したいワーク 11 を陽極とし、被膜 14 の供給元となる金属やセラミックスの平均粒径  $10\text{ nm} \sim \text{数}\mu\text{ m}$  の粉末を成形した放電表面処理用電極 12 を陰極とし、これらの電極を加工液 15 中で両者が接触しないように図示しない制御機構によって極間距離を制御しながら、両者間に放電を発生させる。第 3 A 図と第 3 B 図は、放電表面処理時における放電のパルス条件の一例を示す図であり、第 3 A 図は、放電時の放電表面処理用電極とワークの間にかかる電圧波形を示し、第 3 B 図は、放電時に放電表面処理装置に流れる電流の電流波形を示している。なお、第 3 A 図における電圧は、ワーク 11 側からみて電極 12 側がマイナスとなる極性の場合を電圧波形グラフのプラス側としている。また、第 3 B 図における電流は、第 2 図において電極 12 から放電表面処理用電源 13 を通ってワーク 11 へと流れる方向をプラス側としている。第 3 A 図に示されるように時刻  $t_0$  で両極間に無負荷電圧  $u_i$  がかけられるが、放電遅れ時間  $t_d$  経過後の時刻  $t_1$  に両極間に電流が流れ始め、放電が始まる。このときの電圧が放電電圧  $u_e$  であり、このとき流れる電流がピーク電流値  $i_e$  である。そして時刻  $t_2$  で両極間への電圧の供給が停止されると、電流は流れなくなる。すなわち、放電が停止する。ここで、 $t_2 - t_1$  をパルス幅  $t_e$  という。この時刻  $t_0 \sim t_2$  における電圧波形を、休止時間  $t_o$  をおいて繰り返して両極間に印加する。

25 放電表面処理用電極とワーク 11 との間に放電が発生すると、この放電の熱によりワーク 11 および電極 12 の一部は溶融される。ここで、電極 12 の粒子間結合力が弱い場合には、放電による爆風や静電気力によって溶融した電極 12 の

一部（以下、電極粒子という）21が電極12から引き離され、ワーク11表面に向かって移動する。そして、電極粒子21がワーク11表面に到達すると、再凝固し被膜14となる。また、引き離された電極粒子21の一部が加工液15中や気中の成分22と反応したもの23もワーク11表面で被膜14を形成する。

5 このようにして、ワーク11表面に被膜14が形成される。しかし、電極12の粉末間の結合力が強い場合には、放電による爆風や静電気力では電極12がはぎ取られず、電極材料をワーク11へ供給することができない。すなわち、放電表面処理による厚い被膜の形成の可否は、電極12側からの材料の供給とその供給された材料のワーク11表面での熔融およびワーク11材料との結合の仕方に影響される。そして、この電極材料の供給に影響を与えるのが、電極12の硬さである。

10

ここで、放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極12の製造方法について説明する。第4図は、放電表面処理用電極の製造プロセスの一例を示すフローチャートである。なお、この第4図に例示されるフローチャートにおいて、場合

15

によっては放電表面処理用電極の製造時に必要のない工程もある。たとえば、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の小径の粉末を入手できる場合には、以下で説明する粉碎工程は不要となる。

最初に、ワーク11に形成したい被膜14の成分を有する金属や金属化合物、セラミックスの粉末を粉碎する（ステップS1）。複数の成分から成る場合には、

20

、所望の比率となるようにそれぞれの成分の粉末を混合して粉碎する。たとえば、市場に流通している平均粒径数十 $\mu\text{m}$ の金属やセラミックスの球形粉末を、ボールミル装置などの粉碎機で平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下に粉碎する。粉碎を液体中で行ってもよいが、この場合には、液体を蒸発させて粉末を乾燥させる（ステップS2）。乾燥後の粉末は、粉末と粉末とが凝集して大きな塊を形成しているので、

25

この大きな塊をバラバラにするとともにつぎの工程で使用するワックスと粉末とを十分に混合させるために、ふるいにかける（ステップS3）。たとえば、凝集した粉末が残っているふるいの網の上にセラミックス球または金属球を乗せて網

を振動させると、凝集してできた塊は振動のエネルギーや球との衝突によってバラバラとなり、網の目を通す。この網の目を通した粉末だけが以下の工程で使用される。

ここで、このステップ S 3 で粉砕した粉末をふるいにかけることについて説明  
5 する。放電表面処理において、放電を発生させるために放電表面処理用電極 1 2  
とワーク 1 1 の間に印可される電圧は、通常 80 V ~ 300 V の範囲である。こ  
の範囲の電圧を電極 1 2 とワーク 1 1 との間に印可すると、放電表面処理中の電  
極 1 2 とワーク 1 1 の間の距離は 0.3 mm 程度となる。上述したように、放電  
表面処理においては、両極間に生じるアーク放電によって、電極 1 2 を構成する  
10 凝集した塊はその大きさのまま電極 1 2 から離脱する。ここで、塊の大きさが極  
間距離以下 (0.3 mm 以下) であれば、極間に塊が存在しても、つぎの放電を  
発生できる。また、放電は距離の近い箇所で発生するため、塊のあるところで放  
電が起こり、放電の熱エネルギーや爆発力で塊を細かく砕くことができる。

しかし、電極 1 2 を構成する塊の大きさが極間距離以上 (0.3 mm 以上) あ  
15 ると、放電によってその塊が電極 1 2 からそのままの大きさで離脱し、ワーク 1  
1 上に堆積したり、電極 1 2 とワーク 1 1 の間の加工液 1 5 に満たされた極間を  
漂ったりする。前者のように大きな塊が堆積すると、放電は電極 1 2 とワーク 1  
1 の距離の近いところで発生するために、その部分 (大きい塊の部分) で放電が  
集中し、その他の場所で放電を発生できなくなり、被膜 1 4 を均一に堆積できな  
20 くなってしまふ。また、この大きな塊は、放電の熱によっては完全に溶融するこ  
とができない。そのため、被膜 1 4 は非常に脆く、手で削れるほどとなる。また  
、後者のように大きな塊が極間を漂うと電極 1 2 とワーク 1 1 の間を短絡させ、  
放電を発生できなくなる。つまり、被膜 1 4 を均一に形成しかつ安定した放電を  
得るためには、粉末が凝集することによって形成される、極間距離以上の大きさ  
25 の塊が、電極を構成する粉末に存在してはならない。この粉末の凝集は、金属粉  
末や導電性セラミックスの場合に起こり易く、非導電性の粉末の場合には起こり  
難い。また粉末の平均粒径を小さくするほど粉末の凝集は起こり易い。したがっ

て、このような粉末の凝集によって生成される塊による放電表面処理中の弊害を防ぐために、ステップS 3での凝集した粉末をふるいにかける工程が必要となる。以上の趣旨により、ふるいを行う際には、極間距離よりも小さいサイズの網の目を使用する必要がある。

- 5      その後、後の工程でのプレスの際に粉末内部へのプレスの圧力の伝わりを良くするために、粉末にパラフィンなどのワックスを重量比1%~10%程度混入する(ステップS 4)。粉末とワックスとを混合すると、成形性を改善することができるが、粉末の周囲が再び液体で覆われることになるので、その分子間力や静電気力の作用によって凝集し、大きな塊を形成してしまう。そこで、再び凝集した塊をバラバラにするためにふるいにかける(ステップS 5)。ここでのふるい  
10      のかけ方は上述したステップS 3での方法と同様である。

- ついで、得られた粉末を圧縮プレスで成形する(ステップS 6)。第5図は、粉末を成形する際の成形器の状態を模式的に示す断面図である。下パンチ104を金型(ダイ)105に形成されている孔の下部から挿入し、これらの下パンチ  
15      104と金型(ダイ)105で形成される空間に上記ステップS 5でふるいにかけられた粉末(複数の成分から成る場合には粉末の混合物)101を充填する。その後、上パンチ103を金型(ダイ)105に形成されている孔の上部から挿入する。そして、加圧器などでこのような粉末101が充填された成形器の上パンチ103と下パンチ104の両側から圧力をかけて粉末101を圧縮成形する  
20      。以下では、圧縮成形された粉末101を圧粉体という。このとき、プレス圧力を高くすると電極12は硬くなり、低くすると電極12は柔らかくなる。また、電極材料の粉末101の粒径が小さい場合には電極12は硬くなり、粉末101の粒径が大きい場合には電極12は軟らかくなる。

- その後、成形器から圧粉体を取り出され、真空炉または窒素雰囲気炉で白墨  
25      程度の硬さとなるように加熱する(ステップS 7)。加熱の際に、加熱温度を高くすると電極12は硬くなり、加熱温度を低くすると電極12は軟らかくなる。また、加熱することで、電極12の電気抵抗を下げることもできる。そのため、

ワックスを混入しないで圧縮成形した場合でも加熱することには意味がある。これによって、圧粉体における粉末間の結合が進行し、導電性を有する放電表面処理用電極 1 2 が製造される。

以下の実施の形態 1, 2 における放電表面処理にて厚膜形成に要求される機能としては、高温環境下での耐摩耗性、潤滑性などがあり、高温環境下でも使用される部品などへの転用が行える技術を対象とする。このような厚膜の形成のためには、従来のように硬質セラミックスを形成するためのセラミックスを主成分とした電極とは異なり、金属成分を主成分とした粉末を圧縮成形し、その後場合によっては加熱処理を行った電極を使用する。なお、放電表面処理により厚膜を形成するためには、放電のパルスにより電極材料を多量にワーク 1 1 側に供給するため、電極 1 2 の硬さをある程度低くするなど、電極の材質や硬さなどに関する所定の特徴を電極 1 2 に持たせる必要がある。

電極の製造におけるステップ S 6 のプレス工程の際に、外周部の粉末は金型との接触で強くつぶされるが、内部まで十分に圧力が伝わらない。そのため、電極の外周部が硬くなり内部が軟らかくなるという電極の硬さのばらつき（電極外周部と内部とにできる硬さの差）が生じていた。そこで、この実施の形態 1 では、この点に着目し、電極の硬さのばらつきがない放電表面処理用電極を得る手法について説明する。

発明者らは、種々の材料により放電表面処理用電極の製造試験を行なった結果、硬さが略均一な電極を実現するために、電極材料粉末の圧縮成形の際の均質化に着目することで、電極材料粉末の粒径が電極の硬さに最も大きな影響を与えることを見出した。

表 1 は、電極材質、電極材質の粉末の粒径、電極材質の粉末の硬さ、電極の硬さのばらつきの関係を示す表である。

25 表 1

番号	電極材質	粒径( $\mu\text{m}$ )	粉末硬さ	硬さばらつき ○:ばらつきなし △:ばらつきややあり ×:ばらつきあり
1	CBN(珪コート)	小(2-3)	硬	○
2	スライト2	大(6)	中	×
3	スライト2 (パラフィン量増)	大(6)	中	△
4	スライト2 微粉	小(1)	中	○
5	スライト3	大(6)	中	×
6	スライト3 微粉	小(1)	中	○
7	Co	小(1)	軟	○
8	Co	中(4)	軟	△
9	Co	大(8)	軟	×

この表1に示されるように、番号順に、さまざまな電極の材質である「電極材質」、電極材質の粉末の平均粒径である「粒径( $\mu\text{m}$ )」、電極材質の粉末の硬さである「粉末硬さ」を組合せて電極を第4図のフローチャートに従って製造し、その電極の硬さのばらつきをまとめている。なお、Co粉末の場合には、ステップS6のプレス工程では、93.3MPaで粉末を圧縮した。

なお、「粒径」では、平均粒径が3 $\mu\text{m}$ 以下の場合を「小」とし、4～5 $\mu\text{m}$ の場合を「中」とし、そして6 $\mu\text{m}$ 以上の場合を「大」としている。また、「粉末硬さ」では、概略、ビッカース硬さが500以下の材料を「軟」とし、ビッカース硬さが500～1000程度の材料を「中」とし、そしてビッカース硬さが1000以上の材料を「硬」としている。

また、「硬さばらつき」は電極における複数の位置における電極の硬さの差を示している。電極の硬さは、電極を構成する材料である粉末の硬さとは関係なく、粉末の結合度と関係が強い。例えば、硬い材料の粉末から構成される電極でも、粉末の結合度が弱い場合には電極は軟らかくなり崩れ易くなる。この発明では、電極の硬さのばらつきの指標としてJIS K 5600-5-4に規定され



ている塗膜用鉛筆引かき試験を用いている。同試験で複数箇所における評価値の差が3段階以内のもの（例えば、Bと4Bなど）の場合には硬さのばらつきが無い「○」とし、その差が5段階以内の場合（例えば、Bと6Bなど）の場合には硬さのばらつきが少ない「△」とし、それ以上の場合をばらつきがある「×」としている。もちろん、指標として、他の同等の試験結果を用いてもよい。

第6図は、硬さばらつきの試験の概要を示す図である。この図では、放電表面処理用電極12が円筒形状を有している場合を示している。この底面12Aが放電表面処理時にワークに対向するように配置される面であり、放電が発生する面である。この底面12A内での複数箇所（たとえば点Aと点B）における電極の硬さから求めた硬さばらつき、側面12Bの複数箇所（たとえば点Cと点D）における電極の硬さから求めた硬さばらつき、底面（放電発生面）12Aと側面12Bの複数箇所（たとえば点Aと点D）における電極の硬さから求めた硬さばらつき、また、この電極12を割った場合における電極内部における硬さから求めた硬さばらつきのように、電極12全体における硬さバラツキについて評価される。

表1で、番号1の電極材質「CBN（Tiコート）」は立方晶窒化硼素（Cubic Boron Nitride）の粉末の表面をTiでコーティングした粉末から製造された電極を示す。また、番号2の電極材質「ステライト2」は、Coを主成分として例えばCr, Ni, Moなどの他の成分が混ぜられた合金であるステライト2という材質の粉末から製造された電極を示し、番号3の電極材質「ステライト3」は、Coを主成分としてCr, W, Niなどの他の成分が混ぜられた合金であるステライト3という材質の粉末から製造された電極を示している。

表1に示される実験結果より、上述したように電極材料の粉末の粒径の大きさが圧縮成形の際に生じる電極硬さのばらつきに影響を与えることがわかる。さらに、実験結果を検討すると、材料の粉末の硬さによらず、粒径の小さい材料を使用した場合には電極硬さにばらつきが無い。具体的には、圧縮成形の際に均質な成形品を製造するためには、電極材料の粉末の平均粒径を3  $\mu$ m程度以下とする。

ことが必要であり、より望ましくは、電極材料の粉末の平均粒径を  $1 \mu\text{m}$  程度以下にする必要がある。このようにすることで電極の硬さのばらつきを無くすることができる。これらの考察は、例えば、番号2の電極と番号4の電極との比較、番号5の電極と番号6の電極との比較、または番号7の電極と番号8の電極と番号9の電極の比較によって明らかである。

参考までに、電極の硬さのばらつきを改善するための方法として、つぎの2つの方法も検討した。まず、第1の方法は、圧縮成形の際の金型内部での流動性を増すことによって電極の硬さを均一にすることができると考え、電極の材料の粉末にパラフィンなどのワックスを大量に混合する方法である。しかしながら、その結果は、表1における番号2と番号3を比較すると明らかなように、電極の均一性はある程度改善できたが、完全にばらつきを無くすには至らなかった。ここで、番号3の場合はワックスを7重量%混入しただけであり、さらにワックス量を増すことでさらに改善することは可能であるが、ワックス量が増えすぎると、材料の粉末同士が結合し難くなるなどの問題も想定され、余り有効な手法とはいえない。したがって、電極の材料の粉末にワックスを大量に混合しても成形した電極の硬さのばらつきをなくすことは難しい。

つぎに、第2の方法は、金型に材料の粉末を入れて圧縮する際に金型に振動を加えることで、比較的低いプレス圧で強く圧縮する方法である。しかしながら、この方法でも、最後のプレスの段階で硬さのばらつきが生じ、完全にばらつきを無くすには至らなかった。

この実施の形態1によれば、電極成分の粉末の粒径の平均値を  $3 \mu\text{m}$  以下とすることにより、硬さばらつきのない電極を製造でき、高温環境化において潤滑性を発揮する被膜など、均一な厚膜の形成が可能となる。

実施の形態2.

この実施の形態2では、電極材質として複数種類の粉末を用いて放電表面処理用電極を製造する場合について説明する。

表2は、電極材質、電極材質の粒径、電極材質の粉末の硬さ、電極の硬さのば

らつきの関係を示す表である。

表 2

番号	電極材質	粒径( $\mu\text{m}$ )	粉末硬さ	硬さばらつき ○:ばらつきなし △:ばらつきややあり ×:ばらつきあり
1	TiC+Ti	小(2)+小(3)	硬+軟	○
2	Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> +Cr	小(1.6)+大(10)	硬+軟	○
3	CBN+ステライト1	大(6)+大(6)	硬+中	×
4	Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> +ステライト1	小(1.6)+大(6)	硬+中	○
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ni	大(8)+小(1)	硬+軟	○
6	ZrO <sub>2</sub> +Ni	大(8)+小(1)	硬+軟	○
7	ステライト2+Co (2:1)	大(6)+小(1)	中+軟	○
8	ステライト2+Co (4:1)	大(6)+小(1)	中+軟	○
9	ステライト2+Co (9:1)	大(6)+小(1)	中+軟	△

- この表2における「電極材質」は、電極を製造する際に使用した材質が記入されている。たとえば、番号1の「TiC+Ti」はTiC粉末とTi（チタン）粉末とを1:1の重量比率で混合して電極を製造したことを意味しており、番号7の電極材質「ステライト2+Co（2:1）」とあるのは、ステライト2という材質の粉末とCo（コバルト）の粉末とを2:1の重量比率で混合して電極を製造したことを意味している。なお、番号3と番号4の「ステライト1」は、Coを主成分としてCr, W（タングステン）, Ni（ニッケル）などの他の成分が混ぜられた合金であるステライト1という材質の粉末から製造された電極を示している。

また、「粒径（ $\mu\text{m}$ ）」は電極材質のそれぞれの粉末の平均粒径を示しており、電極材質の組合せに対応した粒径を示している。たとえば、番号7の「大（6

)+小(1)」は、電極材質「ステライト2+C<sub>o</sub>」のうちステライト2粉末の粒径が大きく(粒径6 $\mu$ m)、C<sub>o</sub>粉末の粒径が小さい(粒径1 $\mu$ m)であることを意味する。なお、この粒径に示される「大」、「中」、「小」の定義は実施の形態1の表1のものと同一であるのでその説明を省略する。

- 5       さらに、「粉末硬さ」は、電極材質のそれぞれの粉末の硬さを表しており、電極材質の組合せに対応した粒径を示している。たとえば、番号7の「中+軟」は、電極材質「ステライト2+C<sub>o</sub>」のうちステライト2粉末の硬さが中であり、C<sub>o</sub>粉末の硬さが軟であることを意味する。この粉末硬さに示される「硬」、「中」、「軟」の定義も実施の形態1の表1のものと同一であるのでその説明を省略する。また、「硬さばらつき」の内容も、実施の形態1の表1で説明したものと同一であるので、その説明を省略する。

- 10       表2に示される実験結果より、実施の形態1で説明したように、電極材質の粉末の粒径の大きさが、圧縮成形の際に生じる電極硬さのばらつきに影響を与えることがわかる。つまり、粒径が大きい(粒径6 $\mu$ m程度)材質の異なる粉末同士を混合して電極を形成した場合には、圧縮成形の際に電極の硬さが均一にならないが、粒径の小さな(粒径1 $\mu$ m程度)粉末を混入することで、電極の硬さの均一性を増すことができる。具体的には、材質の異なる粉末を混合して電極を製造する場合には、一つの材質の粉末の平均粒径を3 $\mu$ m以下とし、他の材質の粉末の平均粒径を3 $\mu$ mより大きくすることで、圧縮成形の際に生じる電極硬さのばらつきを抑えることができる。なお、表2の番号9の例に示されるように、粒径の小さな粉末の混入比率は、1割程度の混入でも硬さを均一にするのにそれなりに効果があることがわかった。

- 20       この実施の形態2では、たとえば表2の番号7や番号8に示されるように、粒径の比較的大きな(3 $\mu$ mより大きい)ステライト粉末に粒径の小さな(3 $\mu$ m以下の)C<sub>o</sub>粉末を混合するように、それぞれ平均粒径の異なる2つ(複数)の成分を混合する場合を例に挙げた。しかし、電極中の材料の成分を均一にするためには、粒径の比較的大きな(たとえば6 $\mu$ m程度)のステライト粉末に粒径の

小さな（たとえば1  $\mu\text{m}$ 程度）のステライト粉末を混合するなどのように、同一成分で粒径の違う粉末を混入して、さらに異なる成分同士を混合するのがよい。

同一材料の粉末で粒径の比較的大きな粉末と粒径の小さな粉末を混入するにはつぎのような意味がある。第1に、電極の製造コストの抑制という意味がある。

- 5 一般的に粒径の小さい粉末は製造コストが高く、小さな粉末を使用すると電極コストが上昇してしまう。そのため、コストの比較的低い粒径の大きな粉末に、少量の粒径の小さい粉末を混合することで電極コストを低く抑えることができる。第2に、粒径の異なる粉末の混合による被膜となる材料の熔融の程度をコントロールするという意味がある。一般に、電極材料により被膜を構成するが、被膜と
- 10 なる電極材料には、放電のエネルギーによって熔融する部分と熔融しない部分がある。被膜に要求される性能として、熔融する部分と熔融しない部分の割合が所定の割合となるように求められることがある。この割合は、電極の粉末の粒径をコントロールすることによって、コントロールすることができる。具体的には、粒径が小さい粉末は放電の熱で熔融した状態でワークに到着するが、粒径が大きな
- 15 粉末は、熔融しきらない状態でワークに到着する割合が多くなる性質を利用して、希望する状態の被膜を形成するものである。

- この実施の形態2によれば、硬さばらつきのない電極を製造できるので、高温環境化において潤滑性を発揮する被膜など、均一な厚膜の形成ができる。また、微細な粉末の量が少ない場合でも硬さのばらつきの無い電極が形成できるため、
- 20 電極の製造コストを低くすることができる。

- 以上、実施の形態1, 2において、放電表面処理用電極の硬さを均一に製造する技術について述べてきた。しかし、場合により、例えば、粒径が小さな粉末を多く混入できないような場合には、やはり電極の硬さのばらつきは残る。電極の硬さのばらつきとしてよく見られる形態は、前述したように電極外周部が硬くなる
- 25 というものである。このように電極の硬さにばらつきが生じてしまう場合には、電極の製造後に電極外周部を除去加工することによって、均一の硬さを有する電極を得るという方法もある。

## 実施の形態 3.

実施の形態 1, 2 で説明したように、均一な硬さを有する電極を製造するためには、電極を構成する粉末が所定の粒径を有することが必要となる。たとえば、高温環境下において潤滑性や耐食性を有する被膜を放電表面処理によって形成する場合には、均一な硬さを有する電極を製造するため、粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の粉末で電極を製造することが必要である。しかし、市場において、粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の粉末は限られた材質のものしか流通しておらず、ワーク表面に形成する被膜の様々な材質について粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の粉末を市場で入手することができるものではない。たとえば、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  程度の WC 粉末は、市場に広く流通しており、容易かつ安価に入手可能であるが、その他のものは入手が困難であった。そのため、市場に流通している粒径が  $3\ \mu\text{m}$  以下の粉末のみでは、様々な材質の放電表面処理用電極を製造することができない。そこで、以下の実施の形態 3 ~ 7 では、様々な材質の放電表面処理用電極を製造することが可能な製造方法について説明する。

以下の実施の形態 3 ~ 7 は、上述した第 4 図の放電表面処理用電極の製造工程を示すフローチャートにおけるステップ S 1 の粉末の粉砕工程に主に関係する。最初に、電極材料の粉末の粒径と電極の硬さとの関係について説明する。一般に、電極材料の粉末の粒径が小さい場合には電極は硬くなり、粉末の粒径が大きい場合には電極は軟らかくなる。たとえば、第 4 図のステップ S 1 における粉砕工程を省略して平均粒径数十  $\mu\text{m}$  の粉末をそのまま使用して電極を製造すると、その電極は、表面の硬度が高く、中心部の硬度が低いという硬さのばらつきを有するようになる。

このように平均粒径が数十  $\mu\text{m}$  以上の大きな粒径の粉末を使用して電極を製造すると、硬さがばらつく理由として以下の考察ができる。粉末と粉末の間に形成される空間は、粒径が大きくなるほど、相似的に大きくなる。平均粒径が大きい粉末を電極形状に成形するためにプレス圧力を加えると、電極の外側にある粉末のみが移動し、粉末と粉末の間に形成された空間を埋める。つまり、電極外周部

の摩擦力が大きくなり、この電極外周部の摩擦力だけでプレス圧力に対する反作用力を保持することができる。そのため、電極の内部にはプレス圧力が伝わらなくなる。その結果、製造された電極は、表面が硬く、内部が軟らかいものとなる。

- 5       このような表面が硬く内部が軟らかい硬さの不均一な電極を用いて、放電表面処理を行った場合、電極の外周部では、その硬さが硬いために電極材料がワーク側へと供給されず、形彫放電加工のようにワーク表面を削ってしまう除去加工となる。一方、電極の中心部では、その硬さが脆いために電極材料がワーク側へ容易に供給され、処理開始後すぐに消耗される。その結果、放電表面処理後の電極
- 10   表面は、外周部が飛び出し、中心部が窪んだ形状となる。このような電極をさらに放電表面処理で使用する場合には、ワークとの距離の短い場所で放電が発生するため、放電は外周部のみで発生し、処理はワーク表面の除去加工となってしまう。つまり、ワーク表面への堆積加工ができなくなる。そこで、小さな粒径を有する粉末を使用して電極を製造することで、電極硬さのばらつきを抑えることが
- 15   必要となる。

この実施の形態3では、第4図のステップS1の粉末の粉砕工程において、ボールミル装置などの粉砕装置で、被膜形成に使用される材質の電極粉末をつぶし、分裂させながら微細化することを特徴とする。なお、粉末は平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

- 20   ボールミル装置で粉砕された粉末は、つぶされながら微細化されるためにその形状は平面を有する鱗片状となり、球と比較して表面積が大きくなる。これらの粉末粒子を圧縮成形すると、粒子と粒子が面接触するので、適当な強度を有する電極を製造することができる。また、粉砕された鱗片状の粉末は、その平面同士が向かい合う性質があるので、粉末と粉末の間に形成される空間を非常に小さく
- 25   することができる。そのため、プレス成形の際に、プレスの圧力を電極の内部まで伝播させることができる。また、このような電極を用いて形成される被膜の緻密性も向上する。

つぎに、ボールミル装置で平均粒径を  $3\text{ }\mu\text{m}$  以下に粉砕した粉末を用いて電極を製造し、その電極で放電表面処理を行った具体的な例を挙げて説明する。ここでは、平均粒径を  $1.8\text{ }\mu\text{m}$  となるように粉砕したステライト粉末から製造した電極を例として挙げる。なお、このステライト粉末は、Cr 25 wt %, Ni 10 wt %, W 7 wt %, C (炭素) 0.5 wt %, 残りが Co からなる合金である。また、この組成のステライト粉末の他に、Mo 28 wt %, Cr 17 wt %, Si (シリコン) 3 wt %, 残りが Co からなる合金や、Cr 28 wt %, Ni 5 wt %, W 19 wt %, 残りが Co からなる合金などのステライト粉末を使用してもよい。

- 10 電極は、ステライト粉末から第4図に示されるフローチャートに従って製造されるものであるので、その詳細な説明は省略し、この実施の形態3に関する部分のみを説明する。まず、電極を製造するにあたり、原料として、市場に流通している平均粒径が  $50\text{ }\mu\text{m}$  程度のステライト粉末を用いた。このステライト粉末の中には、大きいもので粒径が  $0.1\text{ mm}$  以上あるものも存在した。第4図のステップ S1 の粉末の粉砕工程において、この平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$  程度のステライトを振動式ボールミル装置で粉砕した。振動式ボールミル装置の容器（ポット）とボールの材質は  $\text{ZrO}_2$ （ジルコニア）のものをを用いた。そして、容器（ポット）には電極粉末となるステライトを所定量入れ、ボールを容器に入れた。さらに、溶媒であるアセトンで容器内を満たし、分散剤としてステアリン酸を加えた。
- 15
- 20 そして、この容器（ポット）を振動させ、約 50 時間粉砕した。

ここで、ステアリン酸は、微細化された粒子の凝集を押える役割をする界面活性剤である。このような役割を有するものであればステアリン酸に限られず、他の非イオン系のスパス 70（商品名）やソルビタンモノオレエートなどを用いてもよい。また、溶媒として、アセトンの他にエタノールやメタノールなどを用いることもできる。

25

第7図は、50時間粉砕後のステライト粉末の粒度分布を示す図である。この図において、横軸は粉末の粒径（ $\mu\text{m}$ ）を対数メモリで示し、縦軸は、横軸に示



される粒径を所定の基準で区分けした区間に存在する粉末の割合（右軸）と、累積割合（左軸）とを示している。また、この図において、棒グラフは横軸上に設けられた各区間に存在する粉末の割合を示しており、曲線Lは粒径の小さい側から各区間に存在する粉末の割合を順に累積していった累積割合を示している。この図に示されるように、50時間の粉碎によって、ステライト粉末の平均粒径を1.8  $\mu\text{m}$ まで低下させることができた。

なお、粒子の粒度分布は、レーザ回折・散乱法で測定した。この測定方法は、粒子にレーザ光を照射し、各粒径により散乱光量と散乱パターンが異なることを利用している。液体中を動いている粒子にレーザ光を30 s間に数万回照射させて、その結果をカウントし、分布を得ているため、平均化されたデータを得ることができる。鱗片状の粒子を測定すると、最も広い面（鱗の表面）と最も狭い面（鱗の側面）との中間値を得ることになる。一般的に、球状粒子を測定した場合より、鱗片状粒子の粒度分布はブロードになる。また、この測定方法から得た粒度分布を用いて、粒径の小さい方から粒度分布の結果を累積し、その累積した値が50%となる粒度を平均粒径（メディアン直径）としている。

その後、この粉碎後の粉末を用いて、第4図のフローチャートに従って、 $\phi 18\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の形状となるように所定のプレス圧力をかけて電極を製造した。第8図は、平均粒径1.8  $\mu\text{m}$ の鱗片状のステライト粉末により製造された電極の内部の様子を示すSEM（Scanning Electron Microscope）写真である。また、第9図は、平均粒径6  $\mu\text{m}$ の球形状のステライト粉末により比較例として製造された電極の内部の様子を示すSEM写真である。

第8図に示されるこの実施の形態3による電極では、粉碎された粉末は球形でないため、粉末粒子と粉末粒子の間の空間が小さく、小さい粒子が非常に密な状態となっている。これに対し、第9図に示される比較例では、粉末粒子の形状がほぼ球形状を有しているとともに、粉末粒子と粉末粒子の間の空間が大きい。また、多数の空間を有している。

つぎに、この電極を用いて、堆積加工（放電表面処理）を行った結果を示す。

加工条件は、ピーク電流値  $i_e = 10 \text{ A}$ 、放電持続時間（放電パルス幅）  $t_e = 8 \mu\text{s}$  程度とした。第10図は、この条件で加工したときの堆積状況を示す写真である。この写真において、左側の円形で示される領域が5分間加工して形成された被膜の状態を示しており、右側の円形で示される領域が3分間加工して形成された被膜の状態を示している。この写真に示されるように、被膜表面は均質であり、放電の集中や短絡が起こった様子は観察されず、安定した放電が発生していたと考えられる。なお、5分で約1mmの被膜を形成することができた。

上述した球状でない異形の粒子の圧粉体電極の場合、適度な粒子間結合が得られ、放電が発生したときに、電極から供給される電極粉末量が最適な量となる。最適な量の電極粉末が供給されると、アーク柱の温度が低下しないので、ワーク  
10 上面をアークによって溶融させることができる。電極粉末は、溶融したワーク上に堆積するため結合力の強い被膜となる。さらに、電極材料もワークへの移動中に十分に溶融され、その状態でワーク上に堆積されるために、ワーク表面に形成される放電痕が平坦に近い状態となる。そして、この平坦な放電痕の積み重ねで  
15 形成される被膜は緻密となる。

この実施の形態3によれば、ボールミル装置を用いることによって、硬さの異なる電極を製造するための所望の粒径の粉末を安価に得ることができる。また、電極粉末は、ボールによって押しつぶされ、分裂されるので、球形でない鱗片状の粉末が得られる。この鱗片状の粉末は、第8図に示されるように、粉末の方向  
20 が揃う傾向があり、電極に形成される空間が小さくなる。そのため、電極成形時にプレスが電極内部まで伝わり、均一な硬度を有する緻密な電極を製造することができる。さらに、電極が緻密であるため、形成される被膜も緻密にすることができるという効果を有する。

なお、特開平5-116032号公報には、放電加工用グラファイト電極の製造方法として、結合剤と炭素質原料の混合物について、所望の粒径を得るために、  
25 粉砕にジェットミル装置を使用する点が記載されている。この粉砕は、結合剤を炭素質原料と混合すると、ちょうど小麦粉に水を混ぜたように大きな塊ができる

ため、その塊を分解し、所望の粒径を得るために行われるものである。すなわち、この粉碎は粉末を粉碎するのではなく、大きな塊を分解するものである。したがって、この実施の形態3のように、粉末の形状を変化させるとともに、粉末自体を微細化するものとは異なるものである。

- 5      また、特開平5-116032号公報は、電極の消耗を抑え、ワークを除去することを目的とした放電加工に関するものであり、上記方法で製造された電極を用いて加工した場合には、ワークは除去され、この実施の形態3で示したように被膜を形成することはできない。

実施の形態4.

- 10      この実施の形態4では、遊星式ボールミル装置によって、所望の成分の粉末を3  $\mu\text{m}$ 以下の球形でない粉末に粉碎する場合を例に挙げる。

- 第4図に示されるフローチャートのステップS1の粉末の粉碎工程において、遊星式ボールミル装置によって、平均粒径6  $\mu\text{m}$ のステライト粉末を3時間粉碎して、平均粒径3  $\mu\text{m}$ の粉末に微細化した。なお、容積500ccのジルコニア製の容器と、 $\phi$ 2mmのジルコニア製の粉碎用ボールを用いた。また、ステライト粉末は実施の形態3と同じものを使用した。
- 15

- ここで、遊星式ボールミル装置は、電極粉末とボールと溶媒を入れた容器を回転させ、さらにその容器が載せられた台も回転させながら粉碎する装置であり、粉末の粉碎力が振動式ボールミル装置の5~10倍程度となる。ただし、粉末を
- 20      大量に処理するのには不向きであり、少量の処理に適している。

- この遊星式ボールミル装置を用いて粉碎された粉末の形状は、実施の形態3の振動式ボールミル装置で得られた粉末と同じく鱗片状を有している。また、この平均粒径が3  $\mu\text{m}$ の鱗片状の粉末を用いて製造した電極の内部の様子は、上述した実施の形態3の第8図と同様であった。つまり、この粉末を用いても、実施の
- 25      形態3と同様に硬さのばらつきのない電極を製造できた。そして、実施の形態3の場合と同じ加工条件で3分間の放電表面処理を行うと、安定した放電を得ることができ、0.1mm程度の厚い被膜を堆積することができた。

この実施の形態4によれば、遊星式ボールミル装置を用いることによって、硬さの様な電極を製造するための所望の粒径の粉末を得ることができる。また、この粉末によって製造される電極は、内部に形成される空間が小さくなり、電極成型時にプレスが電極内部まで伝わり、均一な硬度を有する緻密な電極を製造できる。さらに、電極が緻密であるため、形成される被膜も緻密にすることができるという効果を有する。

実施の形態5.

この実施の形態5では、ビーズミル装置によって、所望の成分の粉末を $3\mu\text{m}$ 以下の球形でない粉末に粉砕する場合を例に挙げる。

第11図は、ビーズミル装置の粉砕原理を模式的に示す図である。粉砕容器201とロータ202の間にZrO<sub>2</sub>製の径 $\phi 1\text{mm}$ のボール（ビーズ）210を1.7kg程度入れる。ロータ202には攪拌ピン203が取り付けられており、回転させるとボール210が攪拌される。この粉砕容器201中に電極粉末を投入する。なお、電極粉末はアセトンやエタノールと混合され、スラリーとして粉砕容器201中に投入される。粉砕中に粉末が凝集する場合には、分散剤を重量比で1~5%入れると良い。スラリーが、ボール210が攪拌される領域（以下、粉砕領域という）204を通過する際に、ボール210とボール210の間で電極粉末は潰され微細化される。スラリーは粉砕領域204を通過するところ紙の役目をするスクリーン205を通過し、一旦粉砕容器201の外部に流出するが、再び粉砕容器201中に戻るよう循環されている。このビーズミル装置200を用いて粉砕された粉末の形状は、実施の形態3の振動式ボールミル装置や実施の形態4の遊星式ボールミル装置で得られた粉末と同じく鱗片状を有している。

このようなビーズミル装置をもちいて、実施の形態3と同じステライト粉末を粉砕した。このとき、ロータを周速 $10\text{m/s}$ で6時間回転させた。第12図は、6時間粉砕後のステライト粉末の粒度分布を示す図である。この図において、横軸は粉末の粒径（ $\mu\text{m}$ ）を対数メモリで示し、縦軸は、横軸に示される粒径を

所定の基準で区分けした区間に存在する粉末の割合（右軸）と、累積割合（左軸）とを示している。また、この図において、棒グラフは横軸上に設けられた各区間に存在する粉末の割合を示しており、曲線は粒径の小さい側から各区間に存在する粉末の割合を順に累積していった累積割合を示している。この図に示されるように、6時間の粉砕によって、ステライト粉末の平均粒径を $1\mu\text{m}$ まで低下させることができた。

ピーズミル装置は小さなボールを高速に衝突させて粉砕するため、粉砕力が振動式ボールミル装置の10倍以上ある。そのため、第7図と比較してわかるように、粒度分布は振動式ボールミル装置の場合よりもシャープで狭くなる。また、このようなシャープな粒度分布を有する粉末を電極製造に用いると、同じ放電条件ですべての粉末が溶融するため、被膜の緻密性がさらに向上する。

この実施の形態5によれば、ピーズミル装置を用いることによって、硬さの一般的な電極を製造するための所望の粒径の粉末を得ることができる。また、この粉末によって製造される電極は、内部に形成される空間が小さくなり、電極成型時にプレスが電極内部まで伝わり、均一な硬度を有する緻密な電極を製造できる。さらに、粉末の粒度分布がシャープであるため、電極が緻密となり、形成される被膜もさらに緻密にすることができるという効果を有する。

実施の形態6.

この実施の形態6では、ジェットミル装置によって、所望の成分の粉末を $3\mu\text{m}$ 以下の非球形の粉末に粉砕する場合を例に挙げる。

ここでは、平均粒径 $6.7\mu\text{m}$ の $\text{TiH}_2$ （水素化チタン）粉末を平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下にジェットミル装置を用いて微細化した場合を例に挙げて説明する。

ジェットミル装置は、対向するノズルから粒子を超音速またはそれに近い速度で噴射し、粒子同士を衝突させることによって、粉末を微細化するものである。粉砕された粉末の形状は、ボールミル装置や振動式ボールミル装置によるものと異なり、扁平化しておらず、多数の角を持った多面体形状となる。

表3は、ジェットミル装置による粉砕条件を示す表である。

表 3

ノズル圧力	5MPa
流体	窒素
投入量	2kg
処理時間	15hr

すなわち、この表 3 に示されるように、窒素中で  $TiH_2$  粉末の粉砕を行い、ノズル圧力を 5MPa とした。所望の平均粒径になるまで同じ条件で繰り返し粉砕した。粉砕前の粉末の平均粒径は  $6.7\mu m$  であったが、15 時間粉砕を続けると、平均粒径は  $1.2\mu m$  となった。

このジェットミル装置で粉砕された粉末を用い、所定のプレス圧力をかけた後に加熱して電極を製造した。振動式ボールミル装置やビーズミル装置による粉末で形成された電極ほど緻密では無いが、球形状の粉末で形成された電極よりも緻密であった。また、この電極を用いて、実施の形態 3 と同じ条件で放電表面処理を行うと、緻密な被膜を形成できた。

この実施の形態 6 によれば、ジェットミル装置を用いることによって、硬さの様な電極を製造するための所望の粒径の粉末を得ることができる。また、球形状の粉末を使用した場合に比して均一な硬度を有する緻密な電極を製造することができる。

実施の形態 7.

この実施の形態 7 では、ミル装置による粉砕の過程においてミル装置の容器と、ボールの材質が粉砕対象の素材に対して混入する状況を検討したものである。具体的には、ボールミル装置の容器とボールの材質を  $Al_2O_3$  (アルミナ) とした場合と、 $ZrO_2$  とした場合のボール材質の混入状況を調査した。

ミル装置で粉末を粉砕した場合、容器やボールの材料が粉砕中に粉末に混入することがある。粉砕後の粉末中の  $Al$  と  $Zr$  の含有量を EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) で定量分析すると、ミル装置の材質にアルミナを用いた場合には、 $Al$  が 16wt% 含まれていたが、ミル装置の材質にジルコニアを用

いた場合には、Zrは2wt%程度しか含まれていなかった。これは、ジルコニアの常温での耐摩耗性が、アルミナに対して約10倍高いことによるものである。すなわち、耐摩耗性の高い材料であるジルコニアをボールミル装置の容器とボールに用いると、容器材質とボール材質の粉末への混入を抑制することができる。

5 。逆に、ボール材料を粉末へ混入させたい場合には、常温で耐摩耗性の低い材料をボール材質に用いることによって、電極粉末にボール材質を混入させることができる。

そこで、ボール材料を全く混入させたくない場合には、ボールミル装置の容器とボールを粉砕される材料（すなわち、粉末と同じ材料）で製造するか、または

10 、ボールミル装置の容器とボールの表面に粉砕される材料と同じものをコーティングすればよい。コーティングの方法としては、厚盛り溶接やメッキや溶射などが挙げられる。

この実施の形態7によれば、ミル装置を用いて材料を粉砕する際に、ミル装置の容器やボールの材質を適宜選択することによって、電極材料に対してミル装置

15 のボール材料などの混入を制御することができる。そのため、従来数 $\mu\text{m}$ の異なる材質の粉末を均一に混合することは困難であったが、ボールや容器の材質（例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{ZrO}_2$ ）を粉砕時に少しずつ混合することができるため、粉砕される材料と均一に混合することができる。

実施の形態8.

20 この実施の形態8の放電表面処理によって形成される厚膜に要求される機能としては、高温環境下での耐摩耗性や潤滑性などがあり、高温環境下でも使用される部品などへの転用が行える技術を対象とする。このような機能を有する材料として、CrやMoの酸化物が知られている。このような厚膜形成のためには、従来の放電表面処理のように硬質セラミックスを形成するためのセラミックスを主成分とした電極とは異なり、金属成分を主成分とした粉末を圧縮成形し、その後

25 場合によっては加熱処理を行って製造される電極が使用される。また、放電表面処理により厚膜を形成するためには、放電のパルスにより電極材料を多量にワー

ク側に供給するために、電極の硬さはある程度の低さとし、その硬さにはばらつきがないなど、電極の材質や硬さなどに関する所定の特徴を電極に持たせる必要がある。

5      なお、ここでいう電極硬さのばらつきとは、(1) 電極の製造過程において、プレスの際に外周部の粉末は金型との接触で強くつぶされるが、内部まで十分圧力が伝わらないことに起因する、電極の外周部が硬くなり内部が軟らかくなる電極の硬さのばらつき（電極外周部と内部とにできる硬さの差）と、(2) プレスの方向が長くなった場合に内部にプレスの圧力が伝わらなくなることにより生じるプレス方向の硬さのばらつきの大きく2つの内容のことを意味している。

10      そこで、この実施の形態8では、電極製造過程において発生する電極硬さのばらつきを解消し、緻密な被膜を安価に製造することができる放電表面処理用電極について説明する。

発明者らの実験により、放電表面処理用電極の材料粉末の粒径を大きくした場合と小さくした場合において、電極の成形について以下のような事実が明らかとなってきた。粒径が3  $\mu$ m程度より大きい場合、特に6  $\mu$ m程度よりも大きい場合には、粉末をプレスにより成形する際に、外周部の粉末は金型との接触で強くつぶされるが、内部まで十分に圧力が伝わらず、電極の外周部が硬くなり内部が軟らかくなる。これに対して、粒径が3  $\mu$ m程度より小さい場合には、粉末をプレスにより成形する際に上記(1)のような電極の外周部が硬くなる現象が起こり難い。

20      また、放電表面処理用電極の材料の粉末粒径を大きくした場合と小さくした場合において、被膜の形成について、以下のような事実が明らかとなってきた。粒径が小さい粉末で成形した電極を用いて被膜形成を行う場合には、エネルギーの小さな放電パルスで緻密な被膜を形成できる（逆に、粒径が小さい粉末で成形した電極を用いて被膜形成を行う場合にエネルギーの大きな放電パルスで被膜形成を行うと、被膜に空間が増えたり、被膜内にクラックが入ったりする問題が生じる）。

25      また、粒径が大きな粉末で成形した電極を用いて被膜形成を行う場合には、エ



エネルギーの大きな放電パルスを用いないと被膜を形成できず、エネルギーの小さな放電パルスを用いると粉末が十分に溶融していないボロボロの被膜しか形成できない。つまり、エネルギーの大きな放電パルスでは被膜が形成できるが、粒径が大きく、放電パルスのエネルギーが大きいために被膜内の空間は多くなり、被膜内にクラックが入る問題もある。

以上をまとめると、緻密な被膜形成には、小さな粒径の粉末で成形された電極を用いて比較的小さなエネルギーの放電パルスによって被膜の形成を行うことが望ましい。

ところで、一般的に球形状の粉末は、アトマイズ法などの方法により製造されるが、アトマイズ法では、数 $10\mu\text{m}$ 程度の粉末を製造することが多く、 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末が必要な場合には、アトマイズ法により製造された粉末を分級して得ることが多い。それよりも小径、例えば、 $2\mu\text{m}$ または $3\mu\text{m}$ 程度以下の粉末の製造は、Coなど需要の大きな材料を除けば、コスト面から考えて、数 $10\mu\text{m}$ 程度の粉末を粉砕することによって得るのが現実的である。

ここで、粉砕して製造した小径の粉末は、球形ではなく扁平状になっており、プレス機の圧力を開放した際に成形体である圧粉体が膨張する現象がより大きくなってしまいう問題点を有している。これは、圧縮成形時に球形の方が粉末の流れがよく、圧縮され易いためである。また、粉末を成形した圧粉体が膨張する量は管理が困難であるため、粉末を成形するたびに異なった性質の電極ができることになり、品質管理上大きな問題となる。そのため、電極品質、さらには形成される被膜の品質を管理するためには、電極の膨張量を同じにするか、電極の膨張をなくするか、または、電極の膨張量を管理できる範囲に小さくすることが必要となる。

上述した問題点をまとめると、緻密な被膜形成には、小さな粒径の粉末で成形された電極を用いて比較的小さなエネルギーの放電パルスによって被膜成形を行うことが望ましいが、粉末粒径が小さい場合、特に粉砕によって小径の粉末を製造した場合には、プレスにより所定形状の電極を製造するのが困難であり、その対

策が必要となる。

そこで、以下では、粉末の粒径が小さい場合でもプレスによって所定形状の電極を製造することができる方法について説明する。第13図は、この実施の形態8の電極材料の構成を模式的に示す図であり、第5図と同様に成形器内に粉末が入れられて圧縮されている状態が模式的に示されている。なお、第5図と同一の構成要素には同一の符号を付してその説明を省略している。この実施の形態8では、第13図に示されるように、電極材料の粉末として、小さい粒径分布を有する小径の粉末112と平均粒径が小径の粉末112の2倍以上の大径の粉末111とを混合したもの、または平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の小径の粉末112と平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の大径の粉末111とを混合したものをを用いることを特徴とする。なお、以下の説明では、粒径が $6\mu\text{m}$ 程度の大径の粉末111と、粒径が $1\mu\text{m}$ 程度の小径の粉末112とを混合したものをを用いる場合を例に挙げる。この大径の粉末111と小径の粉末112の位置付けについて説明すると、小径の粉末112が被膜形成に寄与する電極の主成分であり、大径の粉末111は粉末の圧縮性をよくして安定した電極成形を行なうために補助的に添加する粉末であるが、こちらも被膜になる。

ここで、電極材料となる、大径の粉末111と小径の粉末112のいずれも、Cr, Ni, Wなどを含んだCoベースの合金である。この他にも、厚膜形成のためには、例えばCo合金、Ni合金、Fe合金などを用いることができる。なお、大径の粉末111と小径の粉末112は同じ材料でもよいし、別の材料でもよいが、所定の合金材料をベースとした被膜を形成するためには、同じ合金材料としたほうが望ましい。

大径の粉末111と小径の粉末112について、さらに説明すると、大径の粉末111はアトマイズ法によって作製された粉末を分級して $6\mu\text{m}$ 程度の粒径の粉末を選び出した粉末であり、概略球形の形状を有している。一方の小径の粉末112は、アトマイズ法によって作製された大径の粉末111と同一の成分の粉末を、粉砕して平均粒径を $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度としたものを使用した。

これらの粉末を使用した電極の製造方法は、実施の形態1の第4図のフローチャートで説明した方法と同様なのでその説明を省略する。上述したように、小径の粉末112のみでは、プレスの後、圧力を開放すると成形体である圧粉体が膨張してしまっていたが、小径の粉末112に球形をした大径の粉末111を混合  
5 することで、粉末の流れが向上し、プレスの圧力が均一に電極（成形体）に伝わり、圧力解放後の電極の膨張がほとんどなくなった。

なお、実験結果から判断して大径の粉末111の割合は体積%で5%~60%程度がよい。より望ましくは、5%~20%程度の範囲が被膜の緻密性の点からよいようであった。大径の粉末111の割合が少なすぎると電極の膨張がなくな  
10 らないが、5%程度以上大径の粉末111を混合すると、電極の大きな膨張はなくなった。しかし、大径の粉末111が多くなるとエネルギーの小さな放電パルスの条件では、被膜の形成が困難になり、大きなエネルギーの放電パルスでは、被膜の面粗さが粗くなる問題が生じる。そのため、大径の粉末111の割合はできるだけ少なくすることが望ましい。

15 大径の粉末111が20%以下の少量の場合には、放電パルス幅が短く、ピーク電流値の低い条件で緻密な被膜を形成することができた。このときの放電パルス条件は、放電パルス幅 $t_e$ が $10\mu s$ 、ピーク電流値 $i_e$ が $10A$ 程度であるが、放電パルス幅 $t_e$ が $70\mu s$ 以下、ピーク電流値 $i_e$ が $30A$ 以下であれば緻密な被膜を形成することができる。

20 粉末材料として、炭化物を形成し易い材料が含まれる場合には、放電により電極材料が完全に熔融した状態でワーク側に供給されると、炭化物になってしまい、厚膜の形成が困難になる。そこで、たとえば粉末材料として粒径 $0.7\mu m$ のMo粉末が含まれる場合には、Moは炭化物を形成し易い材料であるため、放電パルス幅 $t_e$ を $60\mu s$ 以上の比較的長い条件を使用して、放電パルスによって  
25 熔融し切らない材料をワークに供給することが緻密な被膜を形成するために有効であった。

第14A図~第14E図は、電極中の大径の粉末の割合と放電パルスのエネルギー

ギの大きさの違いによる被膜の断面の状態を示すSEM写真である。第14A図は、大径の粉末の割合が10%の電極を用いて、ピーク電流値  $i_e = 10\text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 8\text{ }\mu\text{ s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行い、第14B図は、大径の粉末の割合が50%の電極を用いて、ピーク電流値  $i_e = 10\text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 8\text{ }\mu\text{ s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行い、第14C図は、大径の粉末の割合が50%の電極を用いて、ピーク電流値  $i_e = 10\text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 64\text{ }\mu\text{ s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行い、第14D図は、大径の粉末の割合が80%の電極を用いて、ピーク電流値  $i_e = 10\text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 8\text{ }\mu\text{ s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行い、そして第14E図は、大径の粉末の割合が80%の電極を用いて、ピーク電流値  $i_e = 10\text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 64\text{ }\mu\text{ s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行ったものである。なお、第14A図における倍率は100倍であり、第14B図～第14E図における倍率は500倍である。

これらの図で、被膜の厚さがそれぞれ異なるのは処理時間が異なるためであり、被膜の状態そのものには関係がなく、薄いものも処理時間を長くすれば厚くすることができる。膜厚の管理が必要な場合には、処理時間で管理してもよいし、放電のパルス数により管理してもよい。放電パルスで形成できる膜の体積は、同じ電流波形すなわち同じパルス幅  $t_e$  と同じピーク電流値  $i_e$  を有する放電パルスであればほぼ同じであるので、放電パルスの数での被膜厚さの制御は有効である。放電パルスの数で被膜の制御を行なうと、管理が極めて容易になり、例えばネットワークで情報を放電表面処理装置に送信してリモート管理を行うことも可能となる。

第14A図～第14E図について考察すると、大径の粉末の割合が少ないと放電パルスのエネルギーの小さな条件で緻密な被膜が形成できるが（第14A図、第14B図）、大径の粉末の割合が多くなるに従って、被膜内に空間が増えることがわかる（第14D図）。また、大径の粉末の割合が多い場合でも、放電パルスのエネルギーを大きくすればワークに移行した電極材料が熔融するが、1つの放電

パルスで電極材料が多く溶融するため、空間の大きい被膜になっていることがわかる（第14E図）。この点では、大径の粉末の割合が少ない場合でも同じような現象がみられている（第14C図）。以上より、大径の粉末の割合を少なくした電極を用いてエネルギーの小さな放電パルスの条件で被膜形成を行うことが望ましいことがわかる。これより、大径の粉末の割合の上限値は50～80体積%の間にある。

第15図は、大径の粉末の割合と被膜の緻密さとの関係を示すグラフである。この図で、横軸は大径の粉末の電極体積に占める体積%を示しており、縦軸は横軸に示される電極で放電表面処理を行った際に形成される被膜中の空間の割合を示している。また、曲線Eはパルス条件が大のときの評価であり、曲線Fはパルス条件が小のときの評価である。ここで、パルス条件の「小」とは、ピーク電流値  $i_e = 10 \text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 8 \mu\text{s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行う場合をいい、パルス条件の「大」とは、ピーク電流値  $i_e = 10 \text{ A}$ 、パルス幅  $t_e = 64 \mu\text{s}$  の放電パルス条件で放電表面処理を行う場合をいう。

第15図から、被膜の緻密さについては、大径の粉末が約60%よりも多くなると緻密性は悪化し、空間の多い被膜になる。特に、エネルギーの大きいパルス条件で処理を行なうと、大径粉末の割合を少なくしても被膜には空間が多くなる。しかし、エネルギーの小さいパルス条件で処理を行なった場合には、大径の粉末の割合が約60%よりも少なくなると被膜の空間が減り緻密な膜を形成することができる。特に、大径の粉末の割合が20%以下の場合に被膜中の空間が非常に少なくなっている。

第16図は、大径の粉末の割合と電極の成形性との関係を示すグラフである。この図において、横軸は大径の粉末の電極体積に占める体積%を示し、縦軸は電極の成形性の良否を示しており、縦軸の上に行くほど電極の成形性がよいことを示している。この第16図から、大径の粉末が約80%よりも多くなると電極が均一になるようにプレスで成形することが困難になり、電極の外側が硬く、内側が軟らかい状態になり易くなる。反対に、大径の粉末が少なくなりすぎると（約

5%以下となると)、プレスの際に圧力を除去したときの電極の膨張が大きくなり、品質を安定にすることが困難になる。

これらの第15図と第16図より、大径の粉末の割合は5%~60%、より望ましくは5%~20%程度がよい。ただし、この割合は主成分である小径の粉末の形状にも左右される。つまり、小径の粉末が球形に近い形状であれば、必要な大径の粉末の割合は少なくともよくなる。また、このような結果は、小さい粒径分布を有する小径の粉末112と平均粒径が小径の粉末112の2倍以上の大径の粉末111とを混合した粉末から製造される電極、または平均粒径が3 $\mu$ m以下の小径の粉末112と平均粒径が5 $\mu$ m以上の大径の粉末111とを混合した粉末から製造される電極についても同様に得られた。

なお、粒径の異なる粉末を混合して圧縮した成形体を形成する従来の特開平5-148615号公報と特開平8-300227号公報がある。しかし、これらの発明は、セラミックス系の被膜の形成を目的とするものであり、被膜の主成分となるセラミックスを小径の粉末とし、バインダとして用いる金属粉を大径の粉末としている。これは、一般的に金属粉は小径の粉末を得ることが困難であることに起因しており、この発明の内容とは異なるものである。すなわち、特開平5-148615号公報と特開平8-300227号公報に記載の発明には、粒径を管理して必要な性質を電極に持たせるという視点がないことを表している。

また、特公平7-4696号公報にも粒径の異なる粉末を混合して形状を成形する旨の記載があるが、その後表面をメッキして放電加工(ワークを所定形状に彫るための加工)に使用するための電極であり、この発明とは異なるものである。

以上より、この実施の形態8によれば、小径の粉末に体積割合で5%~60%の大径の粉末を混合して放電表面処理用電極を製造するようにしたので、粉末をプレスして圧力を解放した後に圧粉体が膨張することがなく、また均一の硬さの電極を得ることができる。その結果、電極の管理が行い易くなるという効果を有

するとともに、このような電極で放電表面処理を行うと、ワーク表面に緻密な厚膜をばらつきなく形成することができるという効果も有する。

5       なお、この実施の形態8では、粒径の異なる粉末を別途準備して混合する方法について説明したが、粒径の大きな粉末（例えば、粒径  $6\ \mu\text{m}$  の粉末）を粉砕する  
方法によっては、粒径の異なる粉末が混ざった状態になることがある。たとえ  
ば、ジルコニアボールを使用してボールミル装置によって粉末を粉砕する場合に  
は、 $\phi 15\text{ mm}$  のボールによって  $6\ \mu\text{m}$  の粉末を粉砕すると、 $2\ \mu\text{m}$  を分布の中  
心とする粉末と、 $6\ \mu\text{m}$  を分布の中心とする粉末が混在する状態になった。これ  
は、ボールミルが均等に粉末を粉砕することができないためであるが、結果的に  
10   小さい径の粉末と大きい径の粉末が混合された状態となり、この粉末を用いるこ  
とで上記の実施の形態8で述べたものと同様の効果が得られた。ただし、粉砕で  
は、粉末の分布の再現に誤差が生じ易いので、誤差を許容できる範囲の使用に限  
られるのはいうまでもない。

#### 実施の形態9

15    上述した実施の形態に示されるように、金属成分を主成分とした電極の硬さを  
均一にするための方法として、電極成分として使用する粉末の粒径を  $3\ \mu\text{m}$  以下  
とするか、または電極成分として使用する粉末中に粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の粉末を所定  
量混合すればよい。これは、粉末をプレスにより圧粉体とする際に、粒径が大き  
い場合、例えば  $6\ \mu\text{m}$  程度の場合には、圧粉体の外周部分が金型から強く押され  
20   たり擦られたりして硬くなるのに対し、粉末の粒径が小さくなるとそのような現  
象が起きなくなるためである。

また、電極成分として使用する粉末の粒径を  $3\ \mu\text{m}$  以下とするか、または、電  
極成分として使用する粉末中に粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の粉末を所定量混合にすることによ  
って、電極の硬さのばらつき、さらには、形成された被膜のばらつきが抑制さ  
25   れるが、被膜には、空隙が多数存在しているという問題点があった。

第17図は、粒径が  $6\ \mu\text{m}$  と  $1\ \mu\text{m}$  のC oベースの金属粉末を4 : 1で混合し  
た粉末から製造した電極を用いて放電表面処理によって形成した被膜の断面の様

子を示すSEM写真である。この写真の右側に補助的に示したように、写真下側が母材であるワークであり、その上側に被膜が形成されている。この第17図に示されるように、被膜がワーク上に形成されてはいるが、空間が多くその割合は10%程度ある。したがって、上記のような電極ではまだ十分に緻密な厚膜を形成できるとは言いがたい。なお、加工条件をどのように変えても、粒径が大きい場合には、ある程度以上緻密にならないことが、発明者らの実験により見出された。

なお、以下の実施の形態9、10では、金属または合金を主成分とする被膜、または厚膜を形成することを主な目的としており、電極も金属または合金を主成分とする材料を用いる場合を主に想定している。ただし、金属の被膜を形成するためには、必ずしも電極の材料が金属そのものである場合ばかりではなく、例えば、金属の水素化物などのように、金属の化合物ではあるが、材料に熱が加わって被膜になる際には金属と同等の状態になるような金属化合物でもよい。

この実施の形態9では、粉末の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下として放電表面処理用電極を製造する場合について説明する。ここでは、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のCo粉末を用いて、実施の形態1の第4図に示されるフローチャートにしたがって放電表面処理用電極を製造した。

実施の形態8で説明したように、放電表面処理により緻密な被膜を形成するためには、小さな粒径の粉末を成形した電極を用いて比較的小さなエネルギーの放電パルスにより被膜成形を行うことが望ましい。ここで、電極とワークとの間に印加される放電パルスは、第3A図と第3B図に示されるようなものとなる。なお、第3A図と第3B図は、概略、電流パルスが矩形波の場合の図であるが、他の波形の場合でも同様に論じることができるのはいうまでもない。この第3B図に示されるように、電流パルスが矩形波の場合には、放電パルスのエネルギーは概略、放電パルス幅 $t_e$ とピーク電流値 $i_e$ との積で比較することができる。

また、発明者らの実験により、電極成分の粉末径により、形成される被膜の空間率、すなわち被膜の中で材料が詰まっていない部分の割合に限界があることが



明らかになってきた。第18図は、電極を構成する粉末の粒径と被膜の空間率との関係を示すグラフである。この図において、横軸は電極を構成する粉末の粒径( $\mu\text{m}$ )を示し、縦軸は横軸の粒径を有する粉末からなる電極によって形成された被膜中の空間率を示している。電極の構成要因、例えば粉末の粒径や粉末の材質などにより最も緻密な被膜を形成できる放電の条件は異なるが、概略、第18図のように、電極の粒径と被膜の空間率との関係は、粒径が小さくなるに従い空間率が低下するという関係となっている。

その中でも、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下あたりから被膜の緻密度が増し、空間のほとんど存在しない被膜を形成できるようになることがわかった。これは粒径が小さくなると、小さなエネルギーの放電パルスにより材料を十分溶融できるようになり、電極材料が小さな溶融した金属の粒となってワークに到着するため、隙間の少ない堆積が可能になるためであると考察できる。

第19図は、粒径 $0.7\mu\text{m}$ のCo系合金粉末から製造した電極を用いた放電表面処理によって形成した被膜の断面の様子を示すSEM写真である。このCo系合金は、Cr, Ni, Wなどを含んだCoベースの合金である。また、このときの放電パルスの条件は、放電パルス幅 $t_e$ が $8\mu\text{s}$ 、ピーク電流値 $i_e$ が $10\text{A}$ と比較的エネルギーの小さな条件を使用している。この第19図に示されるように、ワーク上に形成された被膜にはほとんど空間がない。なお、第19図では、被膜はCo合金の電極を用いて形成したが、Co粉末からなる電極でも同様の結果を得ることができた。

また、同一の電極を使用して、エネルギーの大きなパルス、例えば放電パルス幅 $t_e$ が $60\mu\text{s}$ 程度の条件で放電表面処理を行うと、放電エネルギーが大きく(約7.5倍)なることから、空間率が大きくなってしまう。したがって、同一電極でも放電パルス条件によっては空間率が異なることが確認された。

また、実験によって、 $1\mu\text{m}$ 以下のCo粉末から構成される電極の場合、放電パルスの条件は、放電パルス幅 $t_e$  $20\mu\text{s}$ 以下、ピーク電流値 $i_e$  $30\text{A}$ 以下がよく、より好ましくは、放電パルス幅 $t_e$  $10\mu\text{s}$ 程度、ピーク電流値 $i_e$  $1$

0 A程がよいことが確認された。このような放電パルス条件よりも大きくなると、被膜中に空間が増えたり、クラックが増えたりするので望ましくない。

5 以上のように粉末の平均粒径を  $1\ \mu\text{m}$  以下と小さくすることで、緻密な被膜を形成できたが、すべての粉末が  $1\ \mu\text{m}$  以下を満たす必要はない。粒径がこの粒径より2倍以上の粉末が、例えば、20%程度まで混入されていても、緻密な被膜を形成する上では問題がなかった。逆に、少量の粒径の大きな粉末を混入することで、以下のような問題を解決することができることがわかった。すなわち、 $1\ \mu\text{m}$  以下の微細な粉末を圧縮成形すると、プレスの圧力を開放した時点で、成形体である電極の体積が大きく膨張する。ところが、少量の大径粉末を混入することにより、この体積の膨張を抑えることができた。ただし、大径の粉末を多くしすぎると、被膜の緻密性などに問題が生じるので、混入する大径の粉末の割合は体積で20%程度がよい。すなわち、 $1\ \mu\text{m}$  以下の粉末は80%程度以上は必要である。

15 この実施の形態9によれば、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の金属または合金の粉末によって製造される圧粉体を電極として用いて放電表面処理を行うことにより、形成される厚膜の緻密度が増し、空間のほとんど存在しない被膜を形成できるという効果を有する。そして、そのように形成された被膜は極めて強固となる。

実施の形態10.

20 上述したように、この発明では、金属成分を主成分とした材料から製造した電極を用いて、パルス放電による厚膜の形成を行っている。しかし、発明者らの実験により、油を加工液とする場合には、炭化物を形成し易い材料が電極中に大量に含まれていると、油中の炭素と反応して炭化物になってしまい厚膜を形成し難くなることを見出された。そこで、数  $\mu\text{m}$  程度の粉末を使用して製造した電極により被膜を形成する場合には、C o, N i, F eなどの炭化物を作り難い材料を  
25 電極中に含ませることにより、緻密な厚膜を形成することができるようになった。

ところが、電極に使用する粉末の粒径を小さくし、 $1\ \mu\text{m}$  程度以下にすると、

炭化物を作り易い金属、例えばMoの粉末のみからなる電極を用いても厚膜が形成できるようになることがわかった。なお、この時のパルス条件は、放電パルス幅  $t_e$  が  $8 \mu s$  であり、ピーク電流値  $i_e$  が  $10 A$  である比較的エネルギーの小さな条件であった。被膜をX線回折によって分析した結果、比較例として実験した

5  $4 \mu m$  程度の粒径の大きなMo粉末からなる電極を用いて形成した被膜には、炭化モリブデンがほとんどで金属モリブデンがほとんど含まれていなかったのに対し、粒径の小さなMo粉末 ( $0.7 \mu m$ ) からなる電極を用いて形成した被膜には金属の状態のモリブデンが多く含まれていることがわかった。

上述したように、厚膜を形成するためには、被膜中に炭化物などになっていない金属の状態の成分が含まれる必要があるが、粒径を小さくすることで、炭化物になり易い金属でも炭化しない状態で被膜になることができることが実験から確認された。この原因は、まだ明らかでないところも多いが、粒径を小さくすることで、緻密な被膜を形成するための放電パルスのエネルギーが小さくなり、その小さなエネルギーでは電極材料を炭化するのに十分ではないため、電極の材料が炭化

10 せずに被膜となるのではないかと考察される。

この実施の形態10では、モリブデンの場合について述べたが、同様にCr, W, Zr (ジルコニウム), Ta (タンタル), Ti, V (バナジウム), Nb (ニオブ) などの金属でも同様の結果を得ることができた。ただし、Tiは他の金属に比して極めて炭化し易い材料であり、他の金属と比べて厚膜を作り難かった。また、微粉末とすることで酸化し易くなるため、酸化し易い金属、特にCr, Tiは電極を成形するまでに、粉末を徐酸化させておく必要がある。酸化して

20 いない粉末を扱うと、急激に酸化することによる不具合が発生するからである。

この実施の形態10によれば、炭化し易い金属であっても、粒径  $1 \mu m$  以下とし所定の加工条件で表面放電処理を行うことで、電極材料が炭化される割合を少なくし、緻密な厚膜を形成することができるという効果を有する。そのため、厚膜にできる材料の範囲を広げることができ、Co, Ni, Feなどをベースとした金属に限らず、緻密な厚膜を形成することができる。

25

以上説明したように、この発明によれば、平均粒径を  $3\ \mu\text{m}$  以下とした粉末を用いて電極を製造したので、硬さのばらつきのない電極を製造することができた。また、高温環境下において潤滑性を発揮する被膜などの均一な厚膜を形成することができる。また、微細な粉末の量が少ない場合でも硬さのばらつきの無い電

5 極が形成できるため、電極コストを低くすることができる。

また、この発明によれば、様々な材料で放電表面処理に適した電極粉末を製造でき、その電極で製造された電極で安定放電を得ることができる。また、この電極を用いて放電表面処理を行うことによって、様々な材質の被膜を生成することができる。さらに、この発明によれば、均一な組成を有するとともに、均一な被

10 膜を形成することができる。

さらに、平均粒径を  $1\ \mu\text{m}$  として粉末を用いて製造した放電表面処理用電極を用いて放電表面処理を行うことによって、均一で緻密な厚膜を形成することができる。

## 15 産業上の利用可能性

以上のように、この発明は、ワーク表面に厚い被膜を形成させる処理を自動化することが可能な放電表面処理装置に適している。

## 請 求 の 範 囲

1. 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

前記粉末は、 $3\mu\text{m}$ 以下の粒径の平均値を有することを特徴とする放電表面処理用電極。

10

2. 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

15

前記粉末内に $3\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末が混入されることを特徴とする放電表面処理用電極。

3. 前記粉末は、同一成分の粉末内で粒径を異ならせていることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の放電表面処理用電極。

20

4. 前記粉末は、ステライト、TiコートされたCBN、 $\text{TiC}+\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}_2\text{C}_3+\text{Cr}$ 、 $\text{Cr}_2\text{C}_3$ +ステライト、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ni}$ 、 $\text{ZrO}_2+\text{Ni}$ 、ステライト+Coのいずれかを含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1つに記載の放電表面処理用電極。

25

5. 金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極

として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

5 前記粉末は、非球形の形状を有することを特徴とする放電表面処理用電極。

6. 前記粉末の形状は、鱗片状または多面体形状であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の放電表面処理用電極。

10 7. 前記粉末の平均粒径は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載の放電表面処理用電極。

8. 金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

15 前記粉末は、小さい粒径の分布を有する小径粉末と、該小径粉末の2倍以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合してなることを特徴とする放電表面処理用電極。

9. 金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

25 前記粉末は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小さい粒径の分布を有する小径粉末と、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上

の平均粒径を有する大径粉末とを混合してなることを特徴とする放電表面処理用電極。

10. 前記小径粉末は、粉碎により微細化された金属粉末であることを特徴とする請求の範囲第8項または第9項に記載の放電表面処理用電極。

11. 前記大径粉末は、略球形の形状を有することを特徴とする請求の範囲第8項～第10項のいずれか1つに記載の放電表面処理用電極。

12. 混合する前記粉末は、同一の成分を有することを特徴とする請求の範囲第8項～第11項のいずれか1つに記載の放電表面処理用電極。

13. 前記粉末は、Co合金、Ni合金、Fe合金のうちのいずれかであることを特徴とする請求の範囲第8項～第12項のいずれか1つに記載の放電表面処理用電極。

14. 前記大径粉末は、5～60体積%であることを特徴とする請求の範囲第8項～第13項のいずれか1つに記載の放電表面処理用電極。

15. 前記大径粉末は、5～20体積%であることを特徴とする請求の範囲第8項～第13項に記載の放電表面処理用電極。

16. 金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

前記粉末は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径の平均値を有することを特徴とする放電表面処理用電極。

17. 金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に用いられる放電表面処理用電極において、

前記粉末は、電極材料として粒径の平均値が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末を所定量以上含むことを特徴とする放電表面処理用電極。

18. 前記粉末は、Co粉末、Co合金粉末、Mo粉末、Cr粉末、W粉末、Zr粉末、Ta粉末、Ti粉末、V粉末、Nb粉末のうちいずれかを含むことを特徴とする請求の範囲第16項または第17項に記載の放電表面処理用電極。

19. 金属、金属化合物またはセラミックスの粉末を粉砕装置で所定の粒径を有する非球形の粉末に粉砕する第一工程と、

粉砕された前記粉末を所定の形状にして、所定の硬さを有するように圧縮成形する第二工程と、

を含むことを特徴とする放電表面処理用電極の製造方法。

20. 前記粉砕装置は、ミル装置であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。

21. 前記ミル装置は、ボールミル装置、ビーズミル装置、振動式ミル装置、ジェットミル装置のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。



22. 前記ミル装置は、粉碎される前記粉末の材質と同じ材質の容器とボールを備えることを特徴とする請求の範囲第20項または第21項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 5
23. 前記ミル装置は、粉碎する前記粉末の材質と同じ材質で表面を厚盛り、メッキまたは溶射された容器とボールを備えることを特徴とする請求の範囲第20項または第21項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 10
24. 前記ミル装置の材質は、 $ZrO_2$ であることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 15
25. 前記第一工程で、前記所定の粒径は $3\mu m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第19項～第24項のいずれか1つに記載の放電表面処理用電極の製造方法。
- 20
26. 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法において、  
粒径の平均値が $3\mu m$ 以下の粉末を圧縮成形した電極を用いて前記被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。
- 25
27. 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中または気中において前記電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法において、

3  $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末が混入された粉末を圧縮成形した電極を用いて前記被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

28. 金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、前記  
5 電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法において、

小さい粒径の分布を有する小径粉末と、該小径粉末の2倍以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合し、圧縮成形した電極を用いて前記被膜を形成することを  
10 特徴とする放電表面処理方法。

29. 金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、前記  
電極と被加工物の間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる  
15 被膜を形成する放電表面処理方法において、

3  $\mu\text{m}$ 以下の小さい粒径の分布を有する小径粉末と、5  $\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合し、圧縮成形した電極を用いて前記被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

20 30. 前記小径粉末は、粉砕により微細化された粉末であることを特徴とする請求の範囲第28項または第29項に記載の放電表面処理方法。

31. 前記大径粉末は、略球形形状を有することを特徴とする請求の範囲第28項～第30項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。

25

32. 前記小径粉末と前記大径粉末は、同一成分であることを特徴とする請求の範囲第28項～第31項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。

33. 前記粉末は、C o 合金、N i 合金、F e 合金のいずれかを含むことを特徴とする請求の範囲第28項～第32項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。
- 5
34. 前記大径粉末は、5～60体積%であることを特徴とする請求の範囲第28項～第33項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。
35. 前記大径粉末は、5～20体積%であることを特徴とする請求の範囲第28項～第33項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。
- 10
36. 前記電極と前記被加工物は、加工液中または所定の気体雰囲気中に配置され、放電は前記加工液中または前記所定の気体雰囲気中で行われることを特徴とする請求の範囲第28項～第35項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。
- 15
37. 前記電極と前記被加工物との間に、放電パルス幅が70 $\mu$ s以下であり、ピーク電流値が30A以下であるパルス電流を供給することを特徴とする請求の範囲第28項～第36項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。
- 20
38. 粒径の平均値が1 $\mu$ m以下の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と被加工物との間に放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。
- 25
39. 粒径の平均値が1 $\mu$ m以下の粉末を所定量以上含む粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と被加工物との間に放電を発生させ、その放電エネルギーによ

って、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成することを特徴とする放電表面処理方法。

40. 前記電極と前記被加工物は、加工液中または所定の気体雰囲気中に配置され、放電は前記加工液中または前記所定の気体雰囲気中で行われることを特徴とする請求の範囲第38項または第39項に記載の放電表面処理方法。

41. 前記電極と前記被加工物との間に、放電パルス幅が $20\mu s$ 以下であり、ピーク電流値が $30A$ 以下であるパルス電流を供給することを特徴とする請求の範囲第38項または第39項に記載の放電表面処理方法。

42. 前記粉末は、金属、金属化合物またはセラミックスの粉末であることを特徴とする請求の範囲第38項～第41項のいずれか1つに記載の放電表面処理方法。

43. 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物とが加工液中または気中に配置され、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理装置において、

前記電極は、 $3\mu m$ 以下の粒径の平均値を有する粉末を圧縮成形して製造されることを特徴とする放電表面処理装置。

44. 金属または金属化合物を含む粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物とが加工液中または気中に配置され、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置によって前記電極と前記被加工物との

間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物の表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成させる放電表面処理装置において、

5 前記電極は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末が混入された粉末を圧縮成形して製造されることを特徴とする放電表面処理装置。

4 5. 金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物と、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置と、を備え、前記電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス  
10 状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成させる放電表面処理装置において、

前記電極は、小さい粒径の分布を有する小径粉末と、該小径粉末の2倍以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合してなる粉末を圧縮成形して製造されること  
15 を特徴とする放電表面処理装置。

4 6. 金属または金属化合物の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、被膜が形成される被加工物と、前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置と、を備え、前記電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス  
20 状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成させる放電表面処理装置において、

前記電極は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小さい粒径の分布を有する小径粉末と、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する大径粉末とを混合してなる粉末を圧縮成形して製造されること  
25 を特徴とする放電表面処理装置。

4 7. 前記小径粉末は、粉碎により微細化された粉末であることを特徴とする

請求の範囲第45項または第46項に記載の放電表面処理装置。

48. 前記大径粉末は、略球形形状を有することを特徴とする請求の範囲第45項～第47項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

5

49. 前記小径粉末と前記大径粉末は、同一成分であることを特徴とする請求の範囲第45項～第48項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

50. 前記粉末は、Co合金、Ni合金、Fe合金のいずれかを含むことを特徴とする請求の範囲第45項～第49項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

10

51. 前記大径粉末は、5～60体積%であることを特徴とする請求の範囲第45項～第50項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

15

52. 前記大径粉末は、5～20体積%であることを特徴とする請求の範囲第45項～第50項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

53. 前記電極と前記被加工物は、加工液中または所定の気体雰囲気中に配置され、放電は前記加工液中または前記所定の気体雰囲気中で行われることを特徴とする請求の範囲第45項～第52項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

20

54. 前記電源装置は、放電パルス幅が70 $\mu$ s以下であり、ピーク電流値が30A以下であるパルス電流を供給することを特徴とする請求の範囲第45項～第53項のいずれか1つに記載の放電表面処理装置。

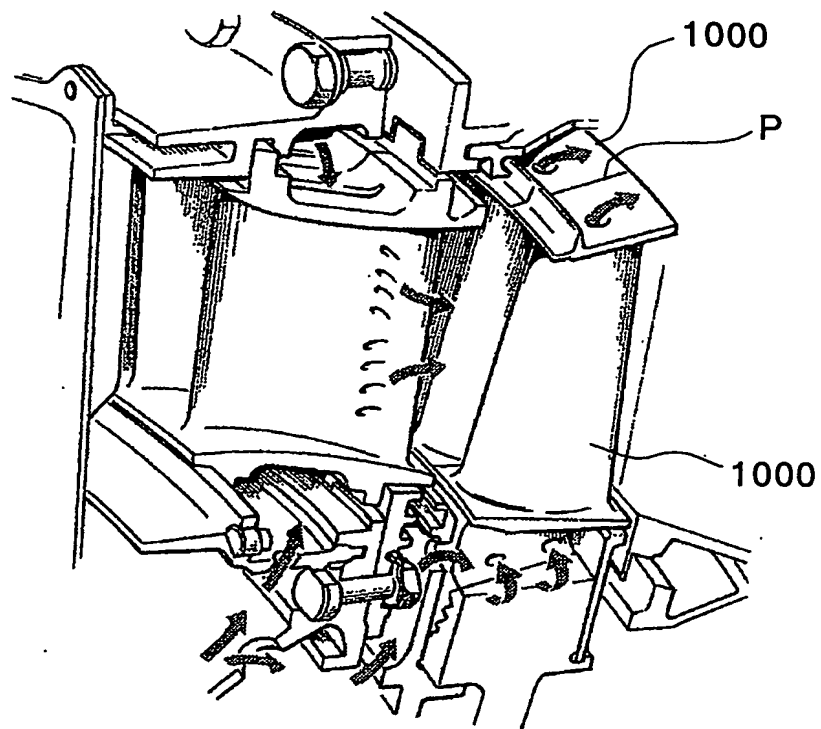
25

- 5 5. 粒径の平均値が  $1 \mu\text{m}$  以下の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、  
被膜が形成される被加工物と、  
前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置と、  
5 を備え、前記電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理装置。
- 10 5 6. 粒径の平均値  $1 \mu\text{m}$  以下の粉末を所定量以上含む粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、  
被膜が形成される被加工物と、  
前記電極と前記被加工物に電氣的に接続される電源装置と、  
を備え、前記電源装置によって前記電極と前記被加工物との間にパルス状の放電を発生させ、その放電エネルギーによって、前記被加工物表面に電極材料または電極材料が放電エネルギーにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理装置。
- 15 5 7. 前記電極と前記被加工物は、加工液中または所定の気体雰囲気中に配置され、放電は前記加工液中または前記所定の気体雰囲気中で行われることを特徴とする請求の範囲第 5 5 項または第 5 6 項に記載の放電表面処理装置。
- 20 5 8. 前記電源装置は、放電パルス幅が  $20 \mu\text{s}$  以下であり、ピーク電流値が  $30\text{A}$  以下であるパルス電流を供給することを特徴とする請求の範囲第 5 5 項または第 5 6 項に記載の放電表面処理装置。
- 25 5 9. 前記粉末は、金属、金属の化合物の粉末またはセラミックスの粉末であ

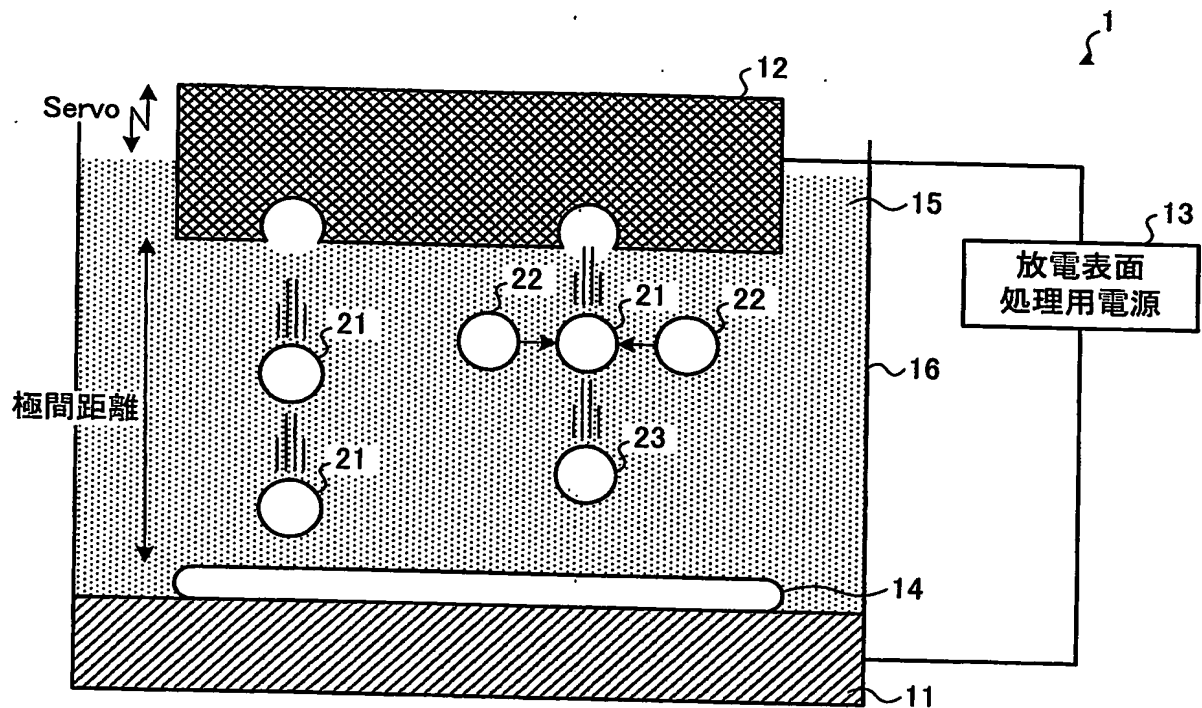
ることを特徴とする請求の範囲第 55 項または第 56 項に記載の放電表面処理装置。



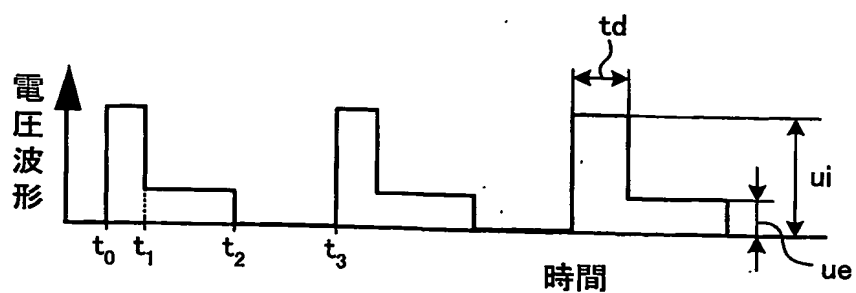
# 第1図



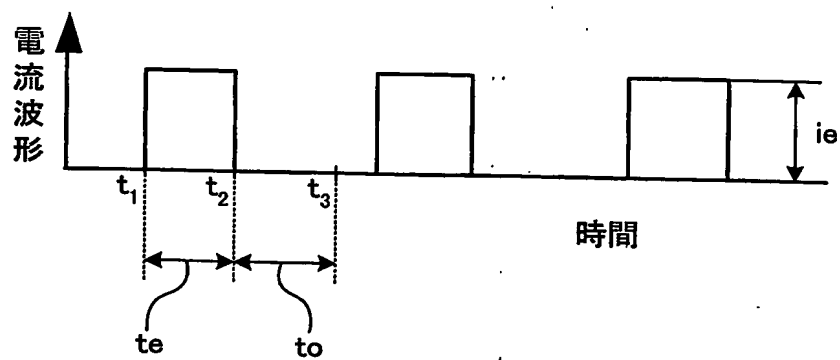
## 第2図



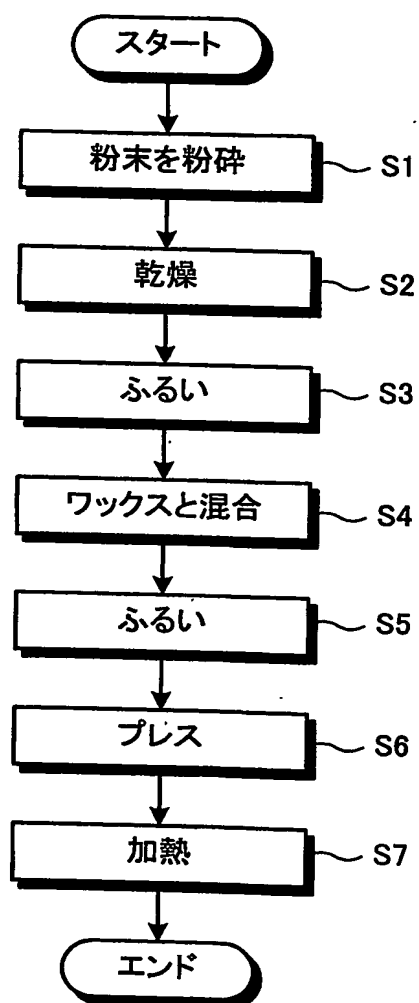
第3A図



第3B図

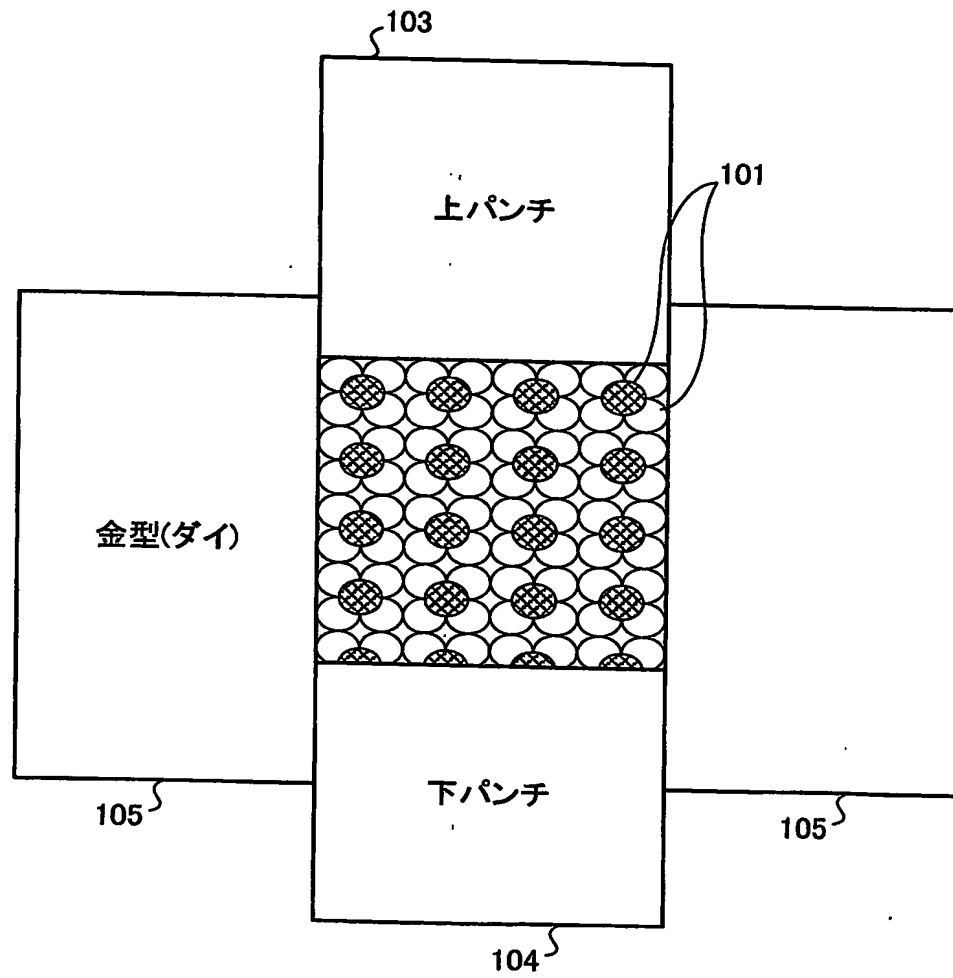


## 第4図



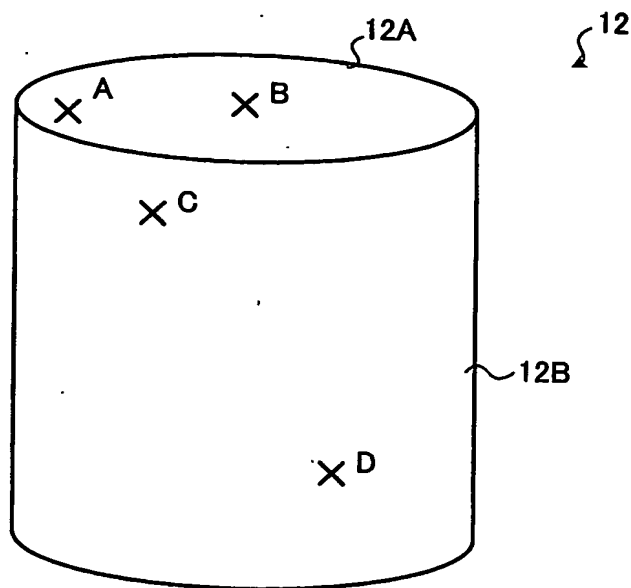
5/15

# 第5図

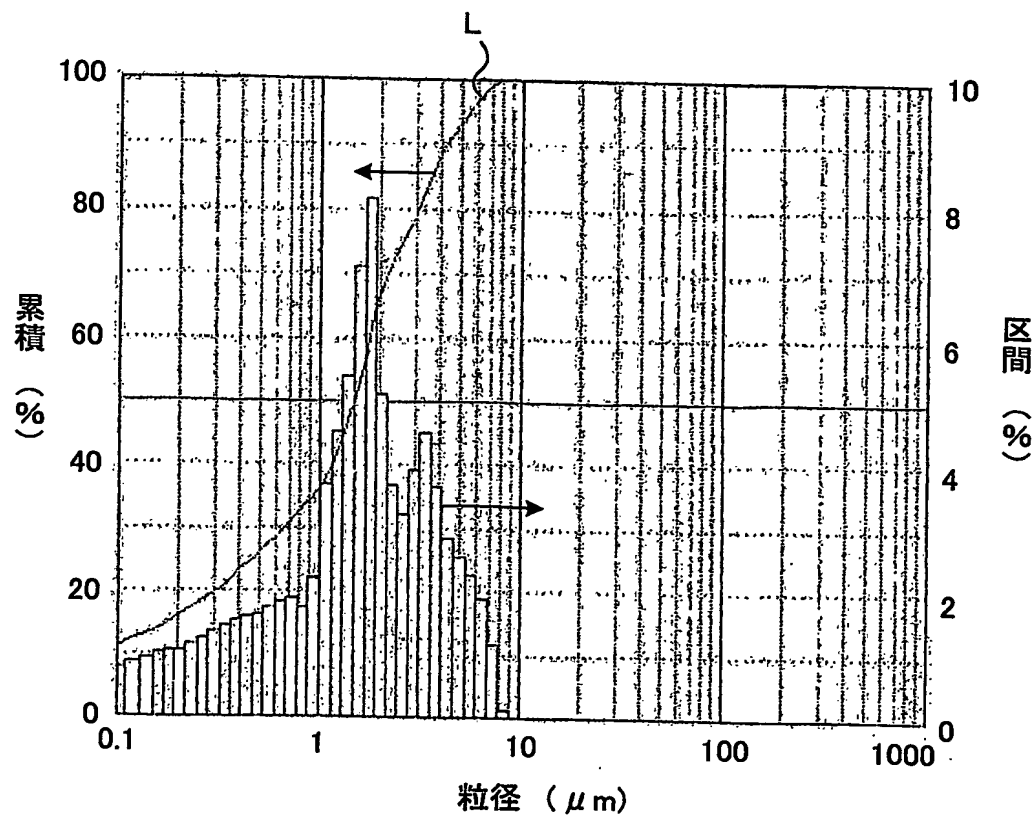


6/15

## 第6図

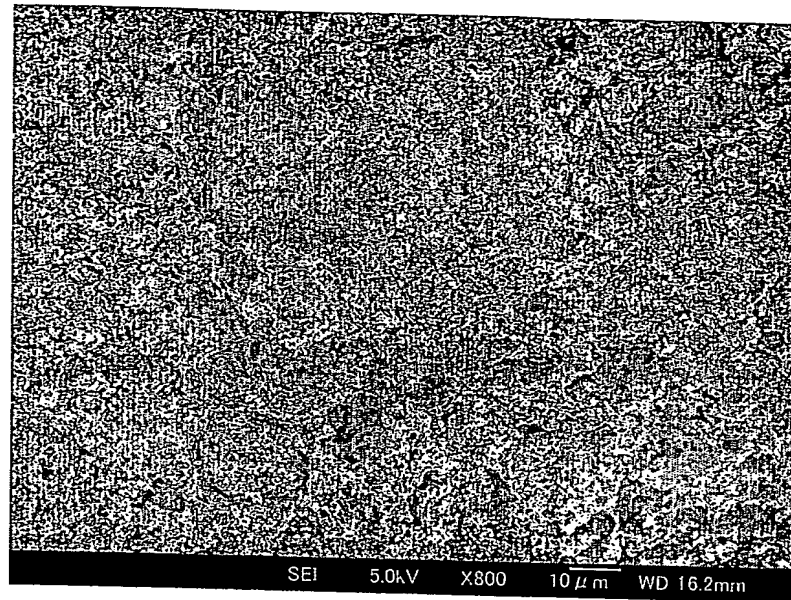


## 第7図

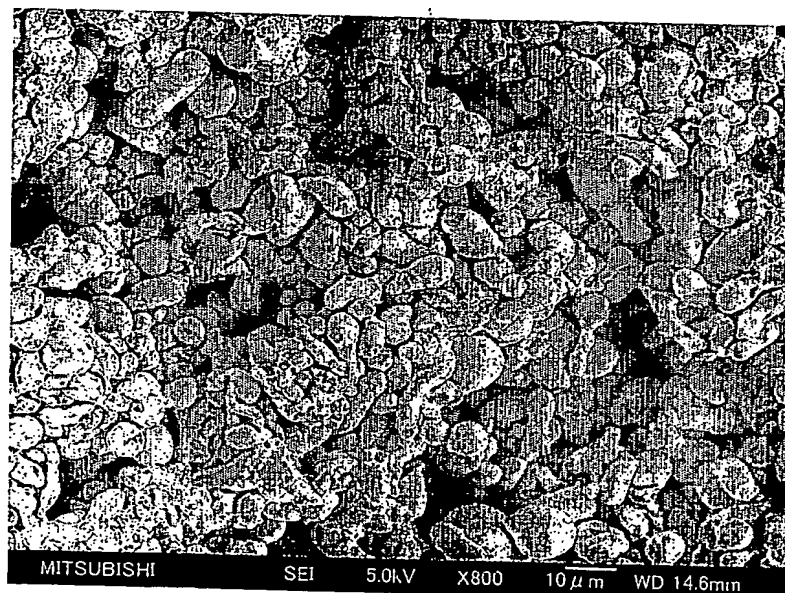


7/15

# 第8図

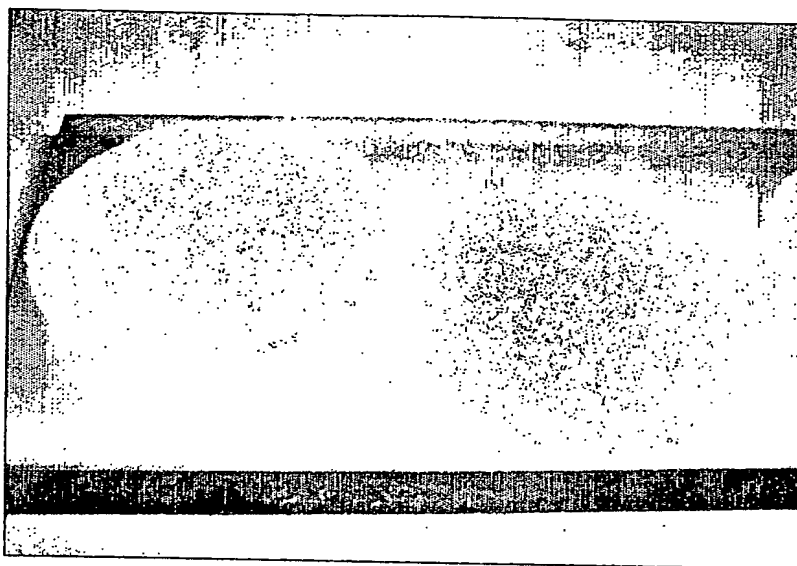


# 第9図



BEST AVAILABLE COPY

# 第10図

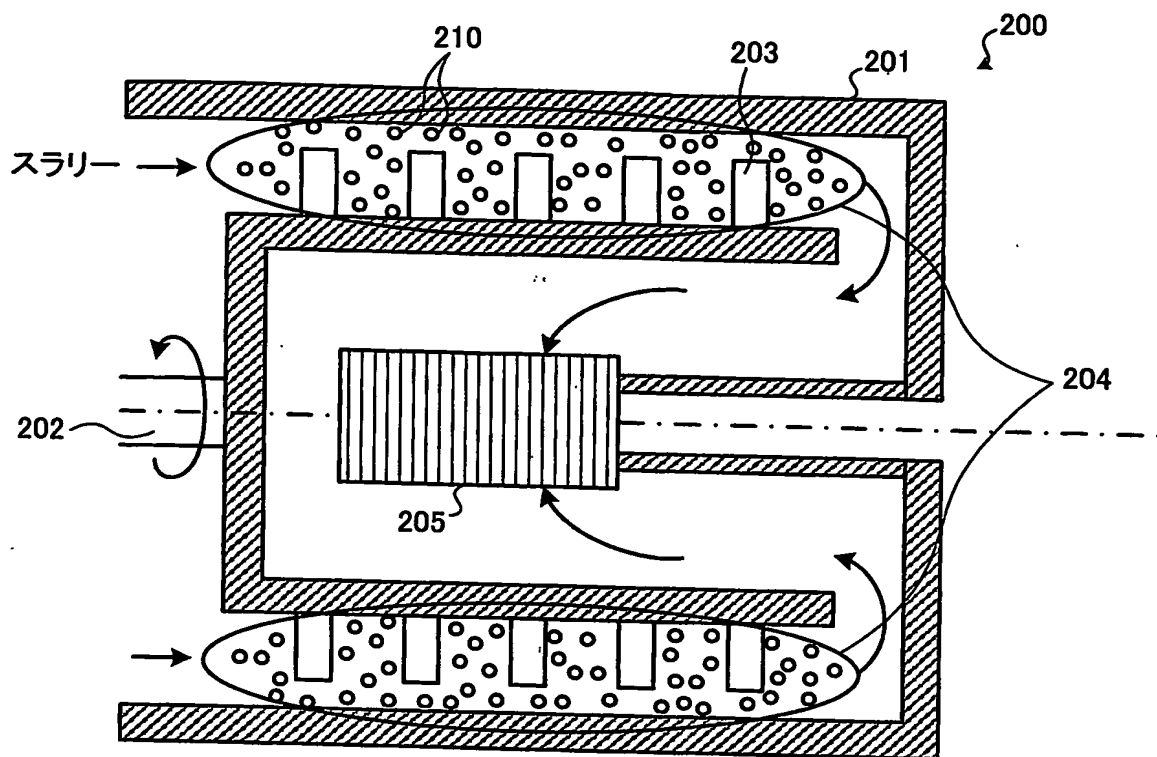


BEST AVAILABLE COPY

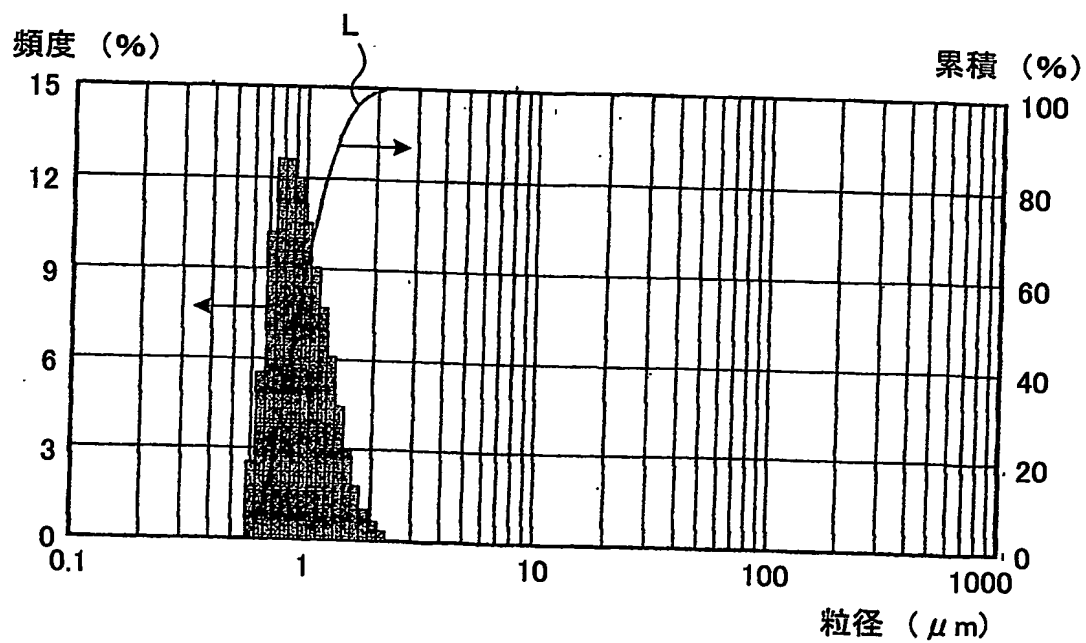


9/15

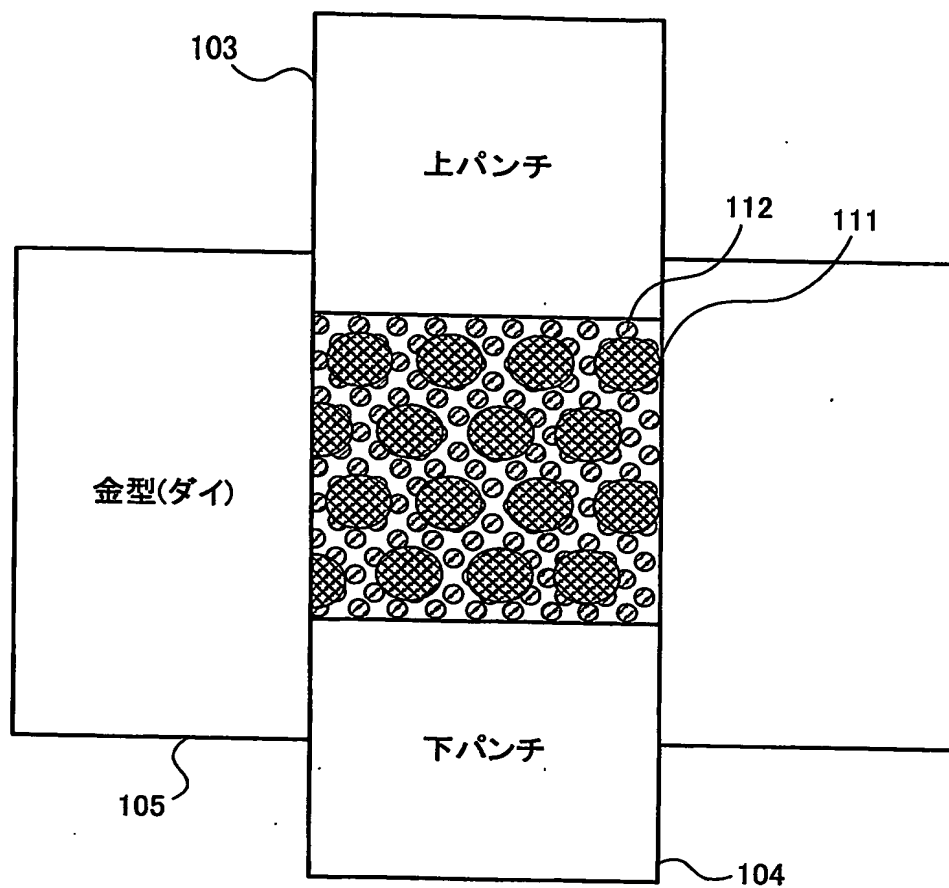
## 第11図



## 第12図

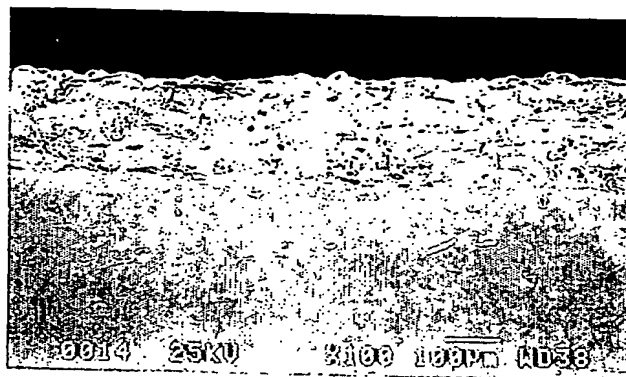


# 第13図

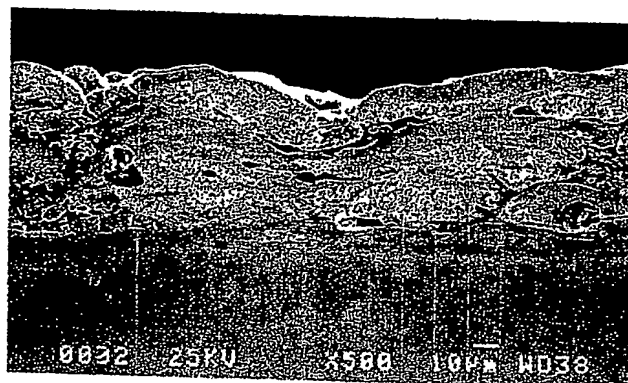


11/15

第14A図



第14B図

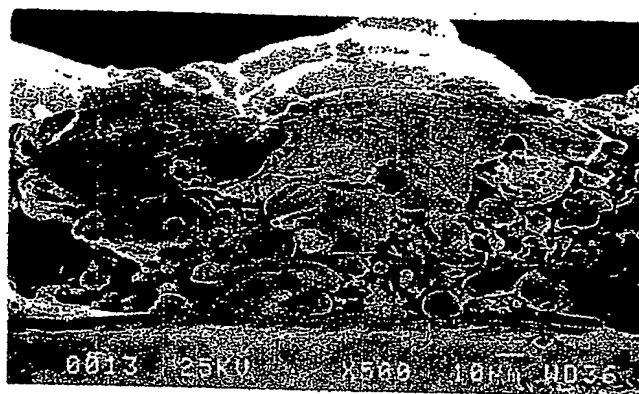


第14C図

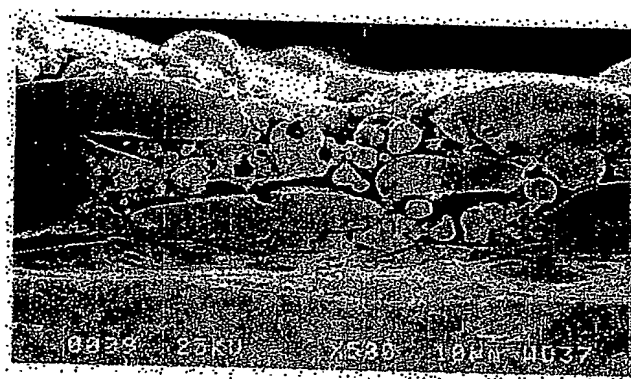


BEST AVAILABLE COPY

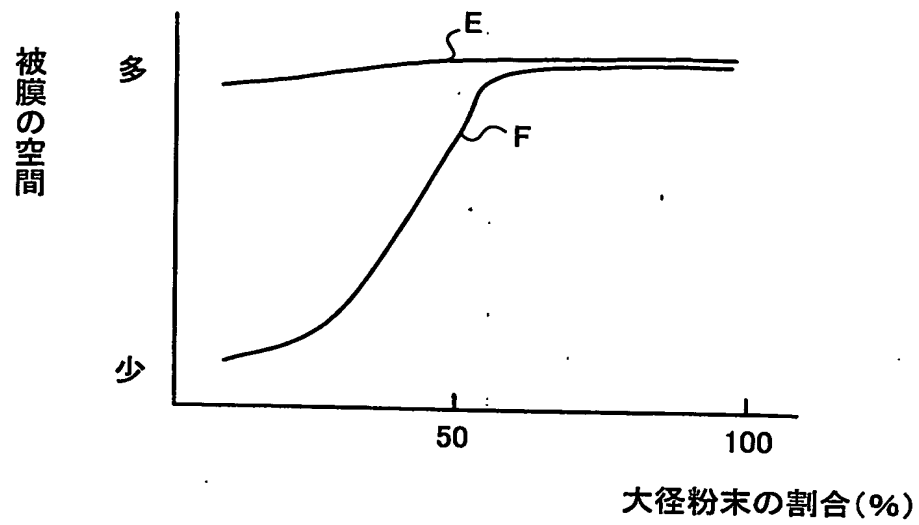
第14D図



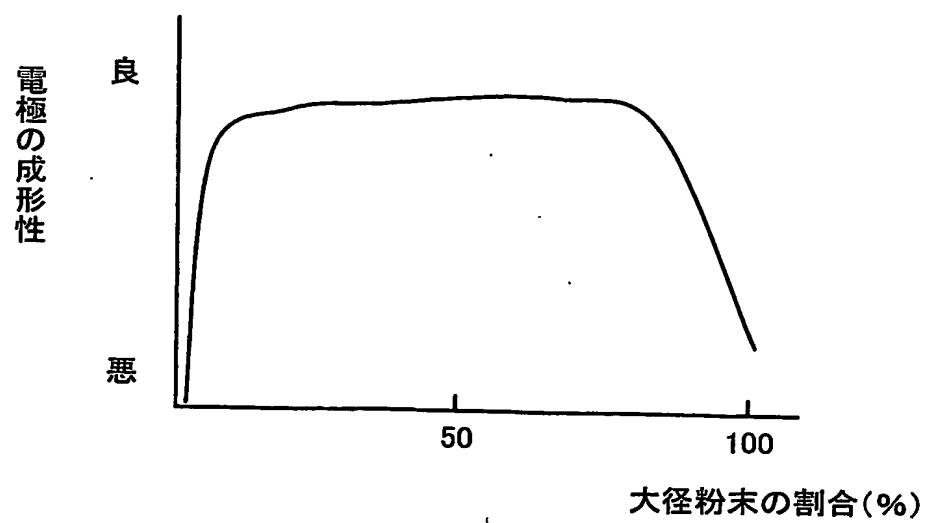
第14E図



## 第15図

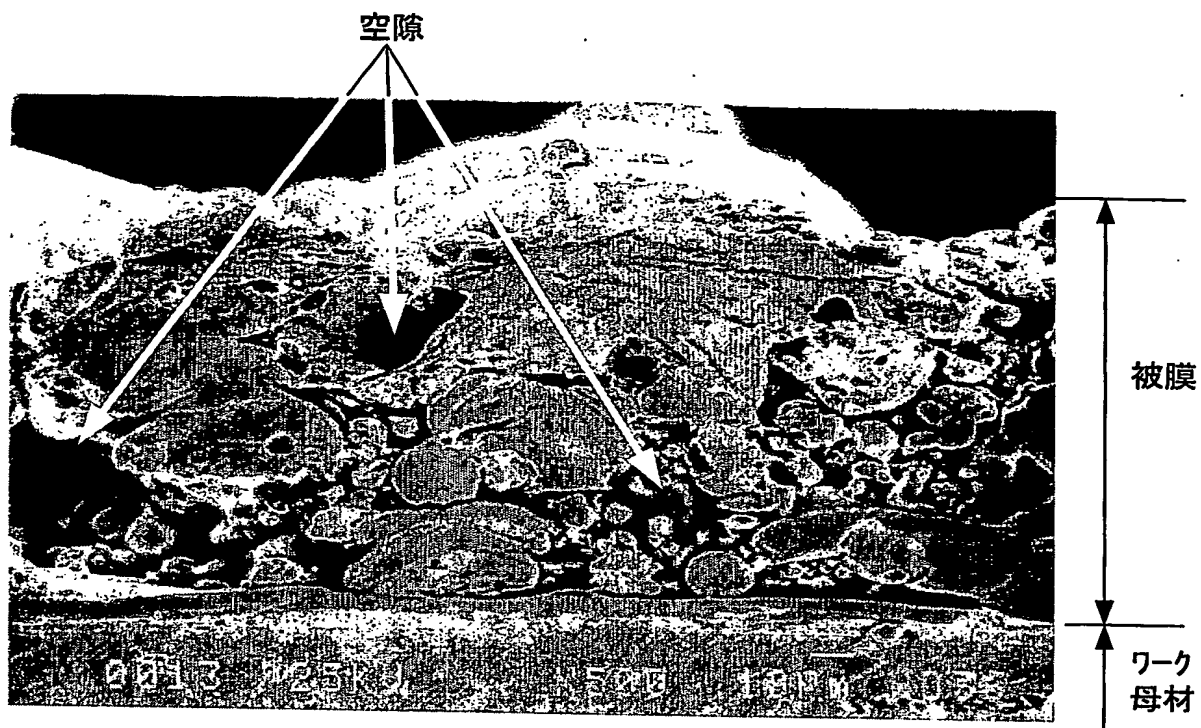


## 第16図

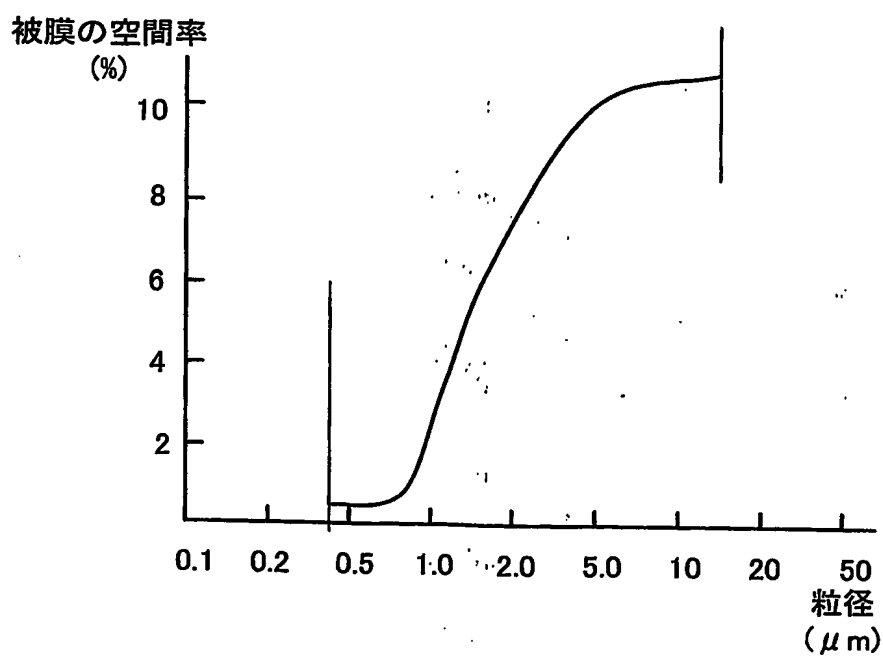


14/15

## 第17図

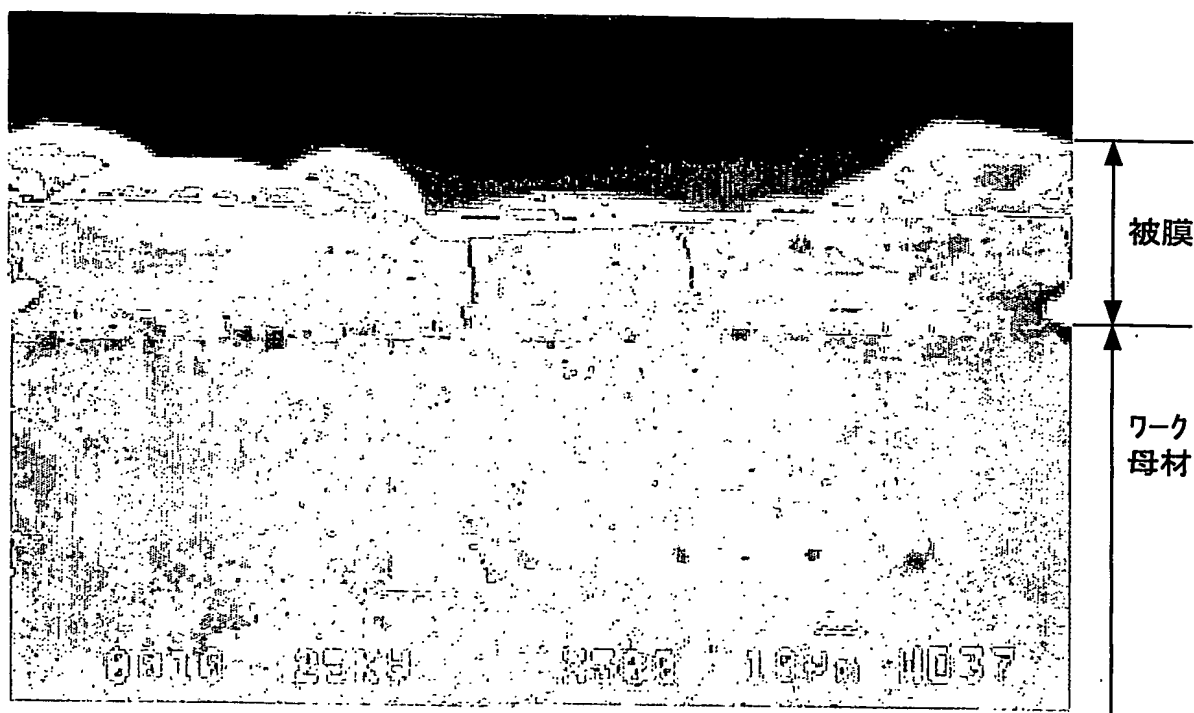


## 第18図



15/15

# 第19図



BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C26/00, B22F5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C26/00, B22F5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-229159 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), Par. Nos. [0011], [0017] to [0020]; Fig. 5 (Family: none)	1-3, 5-9, 11-12, 14-19, 25-29, 31-32, 34-46, 48-49, 51-59 4, 10, 13, 20-24, 30, 33, 47, 50
<u>Y</u>		
X	JP 06-033261 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 08 February, 1994 (08.02.94), Claim 1; Par. No. [0019] (Family: none)	19-21 10, 13, 20-21, 30, 33, 47, 50
<u>Y</u>		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 June, 2004 (16.06.04)

Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000742

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/58744 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 18 November, 1999 (18.11.99), Page 25, lines 12 to 15 & JP 3227454 B2	4
Y	WO 01/023641 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 05 April, 2001 (05.04.01), Page 9, lines 19 to 23 & WO 01/024961 A1	4
Y	JP 05-214402 A (Nippon Steel Welding Products & Engineering Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Par. No. [0003] (Family: none)	22,23
Y	JP 2003-003204 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 January, 2003 (08.01.03), Par. No. [0018] & US 2003/0089197 A1 Par. No. [0034]	24

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000742

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C23C26/00, B22F5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C23C26/00, B22F5/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-229159 A (三菱電機株式会社) 1999. 08. 24, 【0011】, 【0017】 ~ 【0020】, 【図5】 (ファミリーなし)	1-3, 5-9, 11-12, 14-19, 25-29, 31-32, 34-46, 48-49, 51-59
Y		4, 10, 13, 20-24, 30, 33, 47, 50

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4E

3232

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X <u>Y</u>	JP 06-033261 A (東洋鋼板株式会社) 1994. 02. 08, 【請求項1】, 【0019】 (ファミリーなし)	19-21 <u>10, 13, 20-21,</u> <u>30, 33, 47, 50</u>
Y	WO 99/58744 A1 (三菱電機株式会社) 1999. 11. 18, 第25頁第12行~第15行 & JP 3227454 B2	4
Y	WO 01/023641 A1 (三菱電機株式会社) 2001. 04. 05, 第9頁第19行~第23行 & WO 01/024961 A1	4
Y	JP 05-214402 A (日鐵溶接工業株式会社) 1993. 08. 24, 【0003】 (ファミリーなし)	22, 23
Y	JP 2003-003204 A (昭和電工株式会社) 2003. 01. 08, 【0018】 & US 2003/0089197 A1, 【0034】	24